Office - Peters

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 17. Ausgegeben am 3. Oktober 1925. No. 693. Printed in Germany. 26. Jahrgang.

OCT 31 1925

INHALT:

Originalmitteilungen:

W. Kaufmann und E. Pokar, Magnetische Hysteresis bei hoher Frequenz.

O. Emersleben, Das Darcysche Filtergesetz.

W. Seitz, Über die Asymmetrie der Entladung von Röntgenelektronen. II.

S. C. Kar, Die statistische Begründung der Volmerschen Zustandsgleichung für adsorbierte Stoffe und die Konzentrationsformel.

W. Widder, Elastizitätsmodul, Temperatur und Schmelzpunkt.

W. Jazyna, Über den Unterschied zwischen einigen Formen der thermodynamischen Hauptsätze.

Besprechungen:

K. E. Müller, Der Quecksilberdampfgleichrichter. I. Band.

G. Jacoby, Allgemeine Ontologie der Wirklichkeit. I. Band.

M. Robitzsch, Die Beobachtungsmethoden des modernen Meteorologen.

Kultur der Gegenwart. III. Abtlg., I. Band: Physik.

Berichtigung. Personalien. Gesuche.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Mit einer Beilage von Firma Otto Spamer, Leipzig, betr.: Zsigmondy, Kolloidchemie.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Handbuch der Spectroskopie

von

H. Kayser und **H. Konen**

Prof. d. Physik a. d. Universität Bonn — Prof. d. Physik a. d. Universität Bonn

Siebenter Band. Erste Lieferung. (X u. 498 S.) Lex.-8°. 1924. Geh. Gm. 30.—

Inhalt der neuen Lieferung: Luft / Argon / Silber / Aluminium / Archonium / Arsen / Gold / Baryum / Wismut / Brom / Kohlenstoff / Calcium / Cadmium / Cer / Chlor / Cobalt / Chrom / Caesium / Kupfer / Dysprosium / Erbium / Eisen.

Der VII. Band des Handbuchs der Spectroskopie, dessen erste Lieferung kürzlich erschienen ist, soll eine Ergänzung zu den Bänden V und VI bilden und die Kenntnisse, welche seit deren Erscheinen neu gewonnen sind, nachtragen. — Ganz neu aufgenommen sind die Röntgenspectra, welche damals noch nicht bekannt waren.
Die zweite und dritte Lieferung werden in Kürze folgen.

Von den früher erschienenen Bänden sind lieferbar:

II. Band. Mit 4 Tafeln u. 57 Fig. (XI u. 696 S. m. Reg.) 1902. Geh. Gm. 40.—
V. Band. Mit 2 Tafeln u. 3 Fig. (VI u. 853 S. m. Reg.) 1910. Geh. Gm. 48.—

Neuste Konstruktion!

Kugelepiskop. D.R.P. 250314.

Franz Schmidt & Haensch

Berlin S. 42, Prinzessinnenstraße 16

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.

Neue optische Spezialinstrumente eigener Konstruktion, Polarisations-, Spektral-, Projektionsapparate, Episkope u. a.

Preislisten kostenlos.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 17. 1. September 1925. Redaktionsschluß für No. 19 am 10. September 1925. 26. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

W. Kaufmann u. E. Pokar, Magnetische Hysteresis bei hoher Frequenz. S. 597.

O. Emersleben, Das Darcysche Filtergesetz. S. 601.

W. Seitz, Über die Asymmetrie der Entladung von Röntgenelektronen. II. S. 610.

S. C. Kar, Die statistische Begründung der Volmerschen Zustandsgleichung für adsorbierte Stoffe und die Konzentrationsformel. S. 615.

W. Widder, Elastizitätsmodul, Temperatur und Schmelzpunkt. S. 618.

W. Jazyna, Über den Unterschied zwischen einigen Formen der thermodynamischen Hauptsätze. S. 622.

Besprechungen:

K. E. Müller, Der Quecksilberdampfgleichrichter. I. S. 628.

G. Jacoby, Allgemeine Ontologie der Wirklichkeit. I. S. 630.

M. Robitzsch, Die Beobachtungsmethoden des modernen Meteorologen. S. 631.

Kultur der Gegenwart. III. Abtlg., 1. Bd.: Physik. 2. Auflage. S. 632.

Berichtigung. S. 632.

Personalien. S. 632.

Gesuche. S. 632.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Magnetische Hysteresis bei hoher Frequenz.

Von W. Kaufmann und E. Pokar.

Eine kurze Mitteilung zu dem in der Überschrift genannten Thema hat der eine von uns (W. K.) vor zwei Jahren in dieser Zeitschrift[1]) veröffentlicht. Wir teilen hier die Gesamtresultate sowie die angewandte Methode[2]) etwas ausführlicher mit, und zwar unter Voranstellung der Hauptresultate:

Es gelangten zwei magnetisch sehr verschiedene Eisenproben zur Untersuchung, nämlich ein magnetisch sehr harter Draht von 0,015 cm Dicke und ein magnetisch weiches „hochlegiertes" Eisenblech mit 4,27 Proz. Siliciumgehalt von 0,008 cm Dicke. Im Folgenden werden beide als *Fe* I und *Fe* II unterschieden[3]).

In den Fig. 1—4 sind die statischen und die für 500 Perioden/Sek. erhaltenen Hysteresiskurven wiedergegeben, und zwar in Fig. 1—3 für *Fe* I für drei verschiedene Feldamplituden, Fig. 4 für *Fe* II nur für eine einzige Amplitude. *Fe* II wurde auch noch für 250 Per./Sek. untersucht; das Resultat war, wie zu erwarten, das gleiche.

Der Wirbelstromeinfluß beträgt für *Fe* I höchstens etwa 1 Proz. Feldkorrektion und ist in den Kurven bereits berücksichtigt. Bei *Fe* II ist er wegen dessen geringerer Dicke gänzlich zu vernachlässigen.

Das Resultat läßt sich wohl dahin verallgemeinern, daß bis zu einer Frequenz von

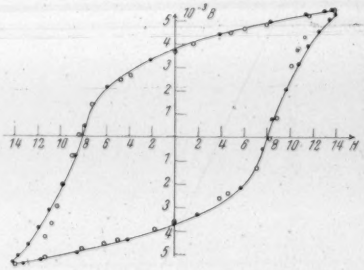


Fig. 1.

500 Per./Sek. die Hysteresisschleife des Eisens dieselbe ist, wie bei langsamer Feldänderung (statische Magnetisierung). Die Abweichungen liegen innerhalb der Meßfehler. Die Vermutung liegt nahe, daß auch bei noch höheren Frequenzen bis zu einigen Tausend pro Sekunde die Abweichungen noch geringfügig sein werden und daß auch noch für andere (extrem weiche) Eisensorten ähnlich geringe oder keine Abhängigkeit der Magnetisierungskurve von der Frequenz gefunden

1) Phys. Zeitschr. **24**, 504, 1923.

2) Ausführliche Beschreibung der Methode (unter der Bezeichnung „Methode II") in der Königsberger Dissertation von E. Pokar aus dem Jahre 1924. Die hier mitgeteilten Versuche an legiertem Blech sind erst nach Abschluß der Dissertation ausgeführt. Die dort mitgeteilten Versuche an dem Drahtring (*Fe* I) sind nach einer Methode ausgeführt, die dort als Methode I bezeichnet ist und später zugunsten der einfacheren Methode II verlassen ist. Eine in der Dissertation noch beschriebene Versuchsreihe an dem durch Ausglühen weicher gemachten Drahtring ist ersichtlich durch Wicklungskurzschluß entstellt. Eine Wiederholung konnte aus äußeren Gründen nicht mehr durchgeführt werden.

3) Wir verdanken die benutzten Eisenproben dem freundlichen Entgegenkommen der Telefunken-Gesellschaft in Berlin und des Eisenhüttenwerks Thale i. Harz.

werden wird. Versuche in dieser Richtung sind in Aussicht genommen, sobald die Frage der Beschaffung genügend fein unterteilten Materials gelöst sein wird. Wenn frühere Beobachter[1]) zu abweichenden Resultaten, also mehr oder weniger starker Abhängigkeit der Magnetisierungskurven von der Frequenz (bis zu 500 Per./Sek.)

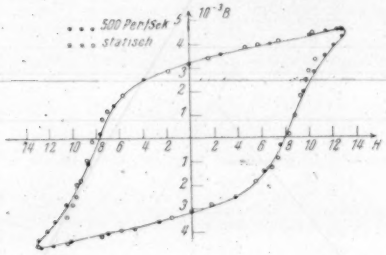


Fig. 2.

gelangt sind, so liegt dies neben etwaigen sonstigen Unsicherheiten der Methoden wohl hauptsächlich an Nichtbeachtung des sehr starken Temperatureinflusses auf die Magnetisierung; infolge der starken Wärmeentwicklung durch Hysterese- und Wirbelstromverluste bei Hochfrequenz befand sich aber die untersuchte Eisenprobe hier stets auf viel höherer Temperatur als bei der Messung der statischen Kurve. Über

Fig. 3.

die Vermeidung dieses Fehlers siehe weiter unten.

Methode. Die Kurven für hohe Frequenz wurden Punkt für Punkt mittels einer Joubertschen Kontaktscheibe aufgenommen, die sich auf der Achse des mit 2500 U/min laufenden Wechselstromgenerators befand. Der Generator wurde von einem Gleichstrommotor angetrieben. Er lieferte 12 Perioden pro Umlauf, also 500 Per./Sek. Die Scheibe hatte bloß eine Kontaktstelle, es kamen also nur die Momentanwerte jeder zwölften Periode zur Messung. Die Kontaktdauer betrug bei 0,4° Winkelbreite des Kontaktstückes etwa 0,013 Periode. Zur Messung gelangten die Momentanspannungen an zwei Widerständen w_1 und w_2, von denen der erstere vom Erregungsstrom des Feldes, der letztere von dem in einer Sekundärwicklung vom magnetischen Kraftflusse induzierten Sekundärstrom durchflossen war. Zur Spannungsmessung diente ein Quadrantelektrometer[1]). Die unvermeidlichen Schwankungen in der Güte und Dauer des Kontaktes waren also unschädlich. Zur Unwirksammachung etwaiger Isolationsverluste

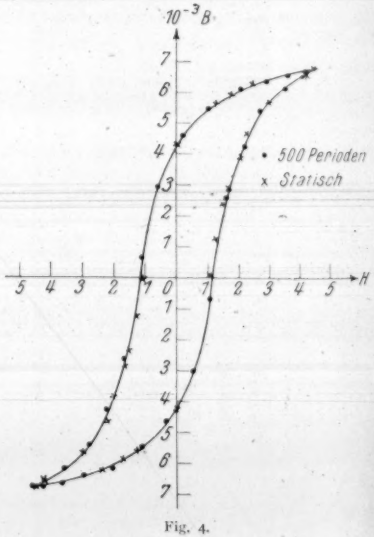


Fig. 4.

diente eine den Quadranten parallel geschaltete Kapazität von etwa 50 cm.

Fig. 5 zeigt das Schaltungsschema. Der zu untersuchende Eisenkörper bildet einen geschlossenen magnetischen Kreis, und zwar bei *Fe* I einen aus dem Drahte gewickelten Kreisring von 7,04 cm Außen- und 4,0 cm Innendurchmesser, 330,3 g Eisengewicht, $q = 2{,}28$ cm² Eisenquerschnitt und $u = 18{,}62$ cm mittlerem Umfang. Bei *Fe* II waren 4×93 Blechstreifen von $5{,}5 \times 1{,}1$ cm zu einem quadratischen Gebilde, ähnlich dem Kerne eines Transformators zusammengesetzt; der mittlere Kraftlinienweg

1) Literatur s. Winkelmanns Handb. d. Phys. 2. A. Bd. 5, 220ff. und Graetz' Handb. d. Elektr. u. d. Magn. Bd. 4, 320.

1) Benutzung des Elektrometers in ähnlicher Schaltung zuerst bei Hopkinson, Wilson und Lydall. Proc. Roy. Soc. London 53, 352. 1893.

betrug $u = 17{,}60$ cm, der Eisenquerschnitt $q = 0{,}818$ cm². Die in Fig 5 der Übersichtlichkeit halber getrennt gezeichneten Wicklungen n_1 und n_2 waren in Wirklichkeit bei *Fe* I gleichmäßig über den ganzen Ring, bei *Fe* II über die vier Seiten des Quadrates verteilt. Zur möglichsten Herabdrückung der Temperaturerhöhung diente ein Ölbad. Die Windungszahlen betrugen bei *Fe* I: $n_1 = 955$ $n_2 = 75$, bei *Fe* II: $n_1 = n_2 = 160$.

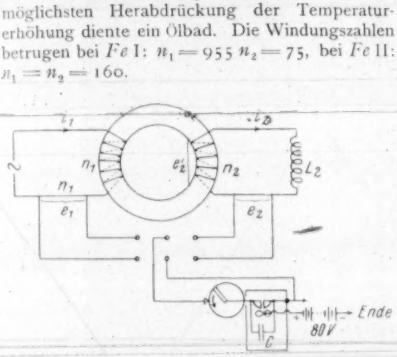


Fig. 5.

Da das Elektrometer zur Messung der die beiden Wicklungen durchfließenden Momentanströme i_1 und i_2 diente, so erfolgte seine Eichung direkt in Stromwerten, indem ein mittels Präzisionsamperemeters gemessener Gleichstrom durch w_1 oder w_2 geleitet wurde. Dasselbe Amperemeter maß auch den Erregungsstrom bei der Aufnahme der statischen Magnetisierungskurve, so daß die relativen Feldwerte unmittelbar vergleichbar waren. Die Induktionen wurden bei der statischen Aufnahme mittels eines ballistischen Galvanometers gemessen. Um die Gleichheit der Temperaturverteilung zu gewährleisten wurde vor jeder Messung eines Punktes der statischen Kurve das Eisen längere Zeit mittels des Hochfrequenzstromes magnetisiert, dann zwecks vorheriger Entmagnetisierung dieser innerhalb einiger Sekunden auf Null herabgemindert, sodann mittels eines Umschalters die Primärwindung an Gleichstrom gelegt und ein ballistischer Ausschlag mit Hilfe einer dritten Wicklung gemessen.

Zur Messung bei Hochfrequenz wurde von der von dem Einen von uns[1]) entwickelten Beziehung Gebrauch gemacht, durch die es erreicht wurde, daß der Strom im Sekundärkreise bis auf ein 10 Proz. im Durchschnitt nicht überschreitendes Korrektionsglied dem Kraftflusse φ selbst, statt, wie bei früheren Beobachtern seinem Differentialquotienten $d\varphi/dt$ proportional wurde. Dadurch wurde auch der einer graphischen Integration anhaftende Fehler entsprechend reduziert.

Zur Theorie. Nach bekannten Formeln ist:

Die magnetische Feldstärke:

$$H = 0{,}4\,\pi\,(n_1 i_1 + n_2 i_2)/u, \qquad (1)$$

der Schwund des Kraftflusses:

$$-d\varphi/dt = 10^8 \cdot e'_2/n_2, \qquad (2)$$

wobei e'_2 die Spannung an den Enden der Sekundärwicklung. Im Sekundärkreis sei nun, das ist das Wesentliche der neuen Anordnung, eine Induktivität L_2 eingeschaltet. Dann ist, wenn W_2 der Gesamtwiderstand im Sekundärkreis:

$$e'_2 = i_2 W_2 + L_2 \cdot di_2/dt = -10^{-8} \cdot n_2 \cdot d\varphi/dt. \qquad (3)$$

Sei $t = 0$ für $i_2 = 0$, dann wird durch Integration:

$$-10^{-8} n_2 (\varphi_t - \varphi_0) = L_2 i_2 + W_2 \int_0^t i_2\,dt. \qquad (4)$$

Nach Erreichung des stationären Schwingungszustandes ist für eine ganze Periode $t = T$ und $\varphi_T = \varphi_0$ $i_T = i_0 = 0$ (der Index 2 im folgenden bis zu Gl. (12) fortgelassen) $\int_0^T i_2\,dt = 0$.

War der Ring anfangs entmagnetisiert und ist der Übergang in den stationären Zustand ein stetiger, so verläuft die φ-H-Kurve oberhalb und unterhalb des Nullpunktes gleichartig und es ist:

$$\varphi_{\frac{T}{2}} = -\varphi_0 \text{ und } i_{\frac{T}{2}} = -i_0 = 0, \qquad (5)$$

also wird für $t = T/2$:

$$10^{-8} n \varphi_0 = \frac{W}{2} \int_0^{T/2} i\,dt \qquad (6)$$

oder in (2) eingesetzt:

$$\frac{-10^{-8} n}{L} \varphi = i - \frac{W}{L}\left[\frac{1}{2}\int_0^{T/2} i\,dt - \int_0^t i\,dt\right]. \qquad (7)$$

Berücksichtigt man noch, daß

$$i_t = -i_{T/2+t} \text{ also, } \int_0^t i\,dt = -\int_{T/2}^{T/2+t} i\,dt, \qquad (8)$$

so wird nach einigen Zwischenrechnungen der Integralausdruck in (7) zu $-\frac{1}{2}\int_t^{T/2+t} i\,dt$ und

$$\frac{-10^{-8} n}{L} \cdot \varphi = i_2 - \frac{W}{2L}\int_t^{T/2+t} i\,dt. \qquad (9)$$

[1]) W. Kaufmann, Zeitschr. f. Phys. 5, 317, 1921.

α (Grad)	i_1	i_2	$\int_0^{\alpha} i_2 d\alpha$	$\int_{\alpha}^{15+\alpha} i_2 d\alpha = j$	$\frac{W}{12LU} \cdot j$	$10^{-8} n_2 \varphi = z$	$B = \varphi/q$	H
0	+ 0,115	+ 0,000	0	+ 16,1	+ 0,30	— 0,20	— 1200	+ 7,45
0,4	0,128	0,110	0,02	10,1	0,20	— 0,09	— 530	7,71
1,4	0,157	0,318	0,225	9,7	0,19	+ 0,13	+ 760	8,49
2,4	0,192	0,523	0,63	8,9	0,17	0,35	2050	9,74
3,4	0,223	0,674	1,22	7,9	0,15	0,52	3050	10,93
4,4	0,244	0,781	1,95	6,2	0,12	0,66	3870	11,76
5,4	0,264	0,876	2,77	4,6	0,09	0,79	4600	12,55
6,4	0,283	0,918	3,87	2,4	0,05	0,87	5100	13,59
7,4	0,291	0,927	4,79	+ 0,6	+ 0,01	0,92	5400	14,07
8,4	0,287	0,912	5,71	— 1,3	— 0,02	0,94	5500	13,83
9,4	0,272	0,867	6,60	3,1	0,06	0,93	5450	13,11
10,4	0,243	0,805	7,44	4,7	0,09	0,89	5250	11,59
11,4	0,187	0,719	8,19	6,2	0,12	0,84	4420	8,41
12,4	0,109	0,603	8,85	7,6	0,15	0,75	4400	4,01
13,4	0,000	0,389	9,35	8,6	0,17	0,56	3280	— 1,07
14,4	— 0,078	0,178	9,63	9,1	0,18	0,36	2120	— 5,89
15,0	— 0,115	0,000	10,13	— 10,1	— 0,20	+ 0,20	1170	— 7,45

Nach (9) ist also φ in erster Annäherung proportional i_2, wenn man W/L und T genügend klein, also die Frequenz genügend hoch macht; letztere Bedingung ist die wichtigere, da man für eisenfreie Induktivitäten handlicher Größe W/L nicht unter etwa 100 bis 200 Ohm pro Henry herabdrücken kann. Da der Integralwert zwischen etwa 0 und $\bar{i} \cdot T/2$ schwankt (wo $\bar{i}$ der Mittelwert von i), so kommt es darauf an, daß

$$W T / 4 L \text{ klein gegen 1 ist.} \qquad (10)$$

Für $W/L = 100$ und $T = 1/500$ wird der Ausdruck (10) gleich 0,05, die Bedingung ist also erfüllt, für die graphische Integration genügt ein ganz rohes Verfahren.

Statt t führt man besser den Drehwinkel α ein durch

$$d\alpha/dt = 360\,\mathrm{U}/60 = 6\,\mathrm{U}. \qquad (11)$$

Der Zeit T entspricht ein Winkel $\alpha_0 = 30^0$. Gleichung (9) geht über in (die Indizes sind hier wieder beigefügt):

$$\varphi_\alpha = \frac{L_2}{n_2} \cdot 10^8 \left[i_2 - \frac{W_2}{12 L_2 U} \int_{\alpha}^{15^0+\alpha} i_2 d\alpha \right], \qquad (12)$$

wobei α die Winkelstellung des Kontakthebels.

Fig. 6 gibt die vollständigen Ergebnisse einer Hochfrequenzmessung, und zwar derjenigen, aus der sich das in Fig. 2 dargestellte Endresultat ergibt. Die hier in einer Halbperiode vereinigten Punkte gehören (abwechselnd) zwei aufeinander folgenden Halbperioden an und sind durch Verschieben um 15° in einer Halbperiode vereinigt. Die Stetigkeit des Kurvenzuges ist eine Kontrolle der Meßgenauigkeit. Wie man sieht, weicht die Kurve für i_1 von einer Sinuskurve sehr stark ab. Es liegt dies an der sehr ungünstigen Nutenform des Generators[1]). Durch Zwischenschaltung eines Resonanzkreises konnte die Kurvenform zwar verbessert, aber wegen der verzerrenden Wirkung des Eisens doch nicht ganz sinusförmig erhalten werden. Für die beabsichtigte Untersuchung bei höheren Frequenzen sind die Abweichungen der Generatorkurve von Vorteil, da man durch geeignete Resonanzkreise leicht Oberschwingungen herausgreifen kann. Die obige Tabelle illustriert die Berechnung mittels der weiter oben mitgeteilten Konstanten und $W_2 = 5.9$ Ohm.

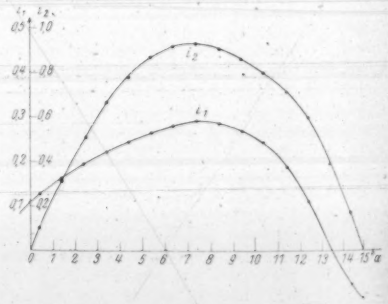


Fig. 6.

1) Vgl. W. Kaufmann l. c.

(Eingegangen 27. Juli 1925.)

Das Darcysche Filtergesetz.

Von Otto Emersleben.

§ 1. Stand des Problems.

Das Darcysche Gesetz, das die Filterbewegung von Wasser durch undicht gelagerte feste Stoffe (Sand usw.) beschreibt, erfreut sich trotz seiner großen technischen Bedeutung (als Grundlage für die Berechnung der Grundwasserbewegung) nicht allgemeiner Anerkennung. Während nach diesem „Gesetz die Filtergeschwindigkeit proportional dem „Gefälle" der Flüssigkeit ist, neigen einige Hydrologen dazu, mit Rücksicht auf Unstimmigkeiten, die die Anwendung dieses Gesetzes angeblich zur Folge hat, andere Abhängigkeiten zwischen Geschwindigkeit und Gefälle als richtig anzusehen, indem sie das Gefälle z. B. einer nicht ersten Potenz oder einem Polynom der Geschwindigkeit proportional setzten.

Grobe Diskrepanzen zwischen den Folgerungen der neuen Filtergesetze und der Erfahrung ergaben sich bisher nicht ebenso häufig wie bei den Folgerungen aus dem Darcyschen Gesetz; doch muß man sich hüten, hieraus auf die größere Richtigkeit der neuen Gesetze zu schließen, da

1. bei einem weniger einfachen Gesetz wenigstens eine anpassungsfähige Konstante mehr zur Verfügung steht,
2. ein weniger einfaches Filtergesetz infolge mathematischer Schwierigkeiten die Berechnung der für die Praxis wichtigen Fälle der Grundwasserbewegung vielfach nicht zuläßt, so daß ein Vergleich mit der Erfahrung de facto nur in sehr geringem Umfang erfolgt.

Der letzterwähnte Umstand führt vielfach dazu, das Darcysche Gesetz auch da noch anzuwenden, wo man es für falsch hält. Gerade deshalb scheint mir der Hinweis wichtig, daß das Darcysche Gesetz selbst — unter den für die Praxis wichtigen Bedingungen — als richtig angesehen werden kann; daß ein großer Teil der bei seiner Anwendung erhaltenen Widersprüche auf falscher Anwendung dieses Gesetzes beruht (indem man seine Gültigkeit beispielsweise auf Filterbewegungen von veränderlichem Querschnitt so ausdehnt, daß dabei die Kontinuitätsbedingung der Flüssigkeit verletzt wird).

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich die hier angedeuteten Fragen eingehender behandelt — vgl. auch Herrn Koschmieders kritische Bemerkungen[1]) über die Gesetze von Darcy und Dupuit — und physikalisch einwandfreiere Methoden angegeben, mit deren Hilfe die Grundwasserbewegung unter Beibehaltung des — hinreichend eingeschränkten — Darcyschen Gesetzes beschrieben werden kann.

Auf die Begründung dieses Gesetzes war ich damals nicht eingegangen — dies soll in dieser Arbeit geschehen. „Begründung" in dem Sinn, daß ich es aus den hydrodynamischen Grundgleichungen ableite, und zwar durch eine mikroskopische Betrachtungsweise, bei der ich die Strömungsvorgänge in der Flüssigkeit zwischen den einzelnen Sandkörnern untersuche.

§ 2. Methode der vorliegenden Arbeit.

Die hydrodynamischen Grundgleichungen lassen dabei in der Stokesschen Form die Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Druckgefälle ohne weiteres erkennen. Bereitet ihre Integration aber bereits bei einfachen dreidimensionalen Problemen große Schwierigkeiten, so werden diese in dem vorliegenden Fall noch bedeutend erhöht. Daher wird die Struktur der Filterschicht in drei Punkten vereinfacht gedacht, für diese Ersatzfilterschicht das Gleichungssystem vollständig gelöst und die Konstante des Darcyschen Gesetzes bestimmt:

1. Würde man die Sandkörner als Kugeln von gleichen Radien annehmen, was um so besser zutrifft, je gleichmäßiger die Geschwindigkeit der (Wasser- oder Luft-) Strömung gewesen ist, als der Sand sich aus dieser absetzte, und ferner:
2. voraussetzen, daß sie so gleichmäßig verteilt sind, daß ihre Mittelpunkte in den Gitterpunkten eines Raumgitters liegen — irgendeine Annahme über die Anordnung muß ja gemacht werden —, so lassen sich die auftretenden Verhältnisse (Strömungsgeschwindigkeit, Durchflußmenge usw.) mit Hilfe Epsteinscher Zetafunktionen beschreiben, wie aus allgemeinen diese Funktionen betreffenden Sätzen[2]) folgt. Wir werden diese Rechnungen als zu umständlich hier nicht bringen, sondern statt dessen weiterhin annehmen:
3. Es werden die in der Stromrichtung liegenden Körner zu Kreiszylindern zusammengefaßt. Auf diese Weise ergibt sich eine zweidimensionale Aufgabe.

1) O. Emersleben, Wie fließt das Grundwasser? Bautechnik **2**, 73—76, 1924. (Im folgenden als „W" mit Seitenzahl zitiert.)

1) H. Koschmieder, Die Bewegungsgesetze und die Mengenbestimmung des Grundwassers. Gesundheitsingenieur **46**, 49—52 u. 93—94, 1923.

2) O. Emersleben, Gitterpotentiale und Zetafunktionen. Diss. Göttingen 1922 (im folgenden mit „D" bezeichnet). S. 16—21.

Jetzt läßt sich die vorhin verworfene Vereinfachung mit gutem Erfolg einführen: Ich nehme an, daß die (gleichgroßen) Zylinder gleichmäßig verteilt sind, so daß ein Schnitt senkrecht zur Stromrichtung (also auch senkrecht zur Richtung der Zylindererzeugenden) die Zylinderachse in den Gitterpunkten eines ebenen quadratischen Gitters schneidet (Fig. 1; r Zylinderradius, a Gitterabstand).

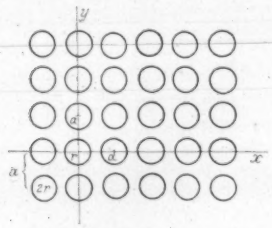


Fig. 1.

Auch die Beantwortung dieser zweidimensionalen Frage kann durch Epsteinsche Zetafunktionen geschehen, und zwar reicht die eine Funktion $Z\begin{vmatrix} 0 & 0 \\ x & y \end{vmatrix}(2)_\delta$ zur Lösung des Problems aus. Es ist dies eine Funktion zweier Veränderlicher, die ich zur Erläuterung einiger Sätze meiner Dissertation und wegen ihres gleichzeitigen Interesses bei Torsionsfragen früher bereits numerisch berechnet habe[1]).

Da meine Dissertation vollständig nur in maschinegeschriebenen Exemplaren verleihbar ist und nur ein die Kristallphysik betreffender Teil von ihr gedruckt vorliegt[2]), werde ich die hier benötigten Hilfssätze im Anhang dieser Arbeit mitteilen, zumal da diese sich auf in der theoretischen Physik allgemein bedeutungsvollen Differentialgleichungen beziehen.

Die Kenntnis ungedruckter Teile meiner Dissertation ist zum Lesen der vorliegenden Arbeit nicht erforderlich, ebensowenig die der früheren Arbeit „W"[3]), dagegen ist zum Verständnis der Definition und einiger Eigenschaften der Zetafunktionen Bezugnahme auf die frühere Arbeit „Z 1"[2]) in dieser Zeitschrift Voraussetzung.

In bezug auf Literatur über das Darcysche Gesetz verweise ich jedoch neben einem kürzlich erschienenen Buch von Herrn Schultze[4]) auf die Arbeit „W".

Falls für manche Fragen der Sickerbewegung zäher Flüssigkeit durch Sand die hier gemachten Vereinfachungen zu weit gehen sollten — die Erscheinung, daß bei Kugeln jeder Flüssigkeitsteil teils durch Pässe fließen muß, in denen die Kugeln einander nahe liegen, teils in kugelferne Punkte gelangt, kommt hier nicht zur Geltung — gibt ein anderes zweidimensionales Problem die Lösung: in der oben beschriebenen regulären Zylinderanordnung bewege sich die Flüssigkeit z. B. senkrecht zur Richtung der Zylinderachsen. Auch hierbei würden Funktionen $Z\begin{vmatrix} 0 & 0 \\ x & y \end{vmatrix}(s)$ die Lösung liefern.

1) D. 51—53 und Tafel 2.

2) O. Emersleben, Zetafunktionen und elektrostatische Gitterpotentiale. Physik. Zeitschr. **24**, 73—80 (im folgenden mit „Z 1" bezeichnet) u. 97—104 („Z 2"), 1923.

3) O. Emersleben, Wie fließt das Grundwasser? Bautechnik **2**, 73—76, 1924.

4) J. Schultze, Die Grundwasserabsenkung in Theorie und Praxis, Berlin 1924.

§ 3. Allgemeine Parallelbewegung zäher Flüssigkeiten.

Nach Stokes unterliegt der Geschwindigkeitsvektor $\mathfrak{v}$ einer Flüssigkeit von der Zähigkeit μ, in der ein Druck p (als Ortsfunktion) herrsche, dem Differentialgleichungstripel:

$$\operatorname{grad} p = \mu \cdot \Delta \mathfrak{v} \qquad (1)$$

und der Kontinuitätsgleichung:

$$\operatorname{div} \mathfrak{v} = 0. \qquad (2)$$

Soweit diese Gleichungen gültig sind, ergibt sich aus (1) Proportionalität zwischen Druckgefälle und (erster Potenz der) Geschwindigkeit. Mit Rücksicht auf die bei Filterbewegungen vorherrschende[1]) geringe Geschwindigkeit der Filterbewegung sollen für die Anwendung der vorliegenden Überlegungen die quadratischen Glieder der Eulerschen Grundgleichungen der Hydrodynamik zunächst fortfallen. Die halbquadratischen Glieder der Oseenschen Gleichungen können ebensogut wegbleiben, wie sich nach Überlegungen von H. Faxén[2]) zeigen läßt.

Findet die Bewegung der Flüssigkeit in zylindrischen Bereichen von beliebigem Querschnitt statt und wirkt der Druck ausschließlich in Richtung der Erzeugenden dieses Zylinderbereichs, die als z-Richtung eines kartesischen Koordinatensystems genommen wird, so ist

$$\operatorname{grad} p = \frac{\partial p}{\partial z} \cdot \mathfrak{z} \qquad (3)$$

($\mathfrak{z}$ Einheitsvektor in der z-Richtung), also für die x- und y-Komponenten $\mathfrak{v}_x$ und $\mathfrak{v}_y$ der Geschwindigkeit:

$$\Delta \mathfrak{v}_x = 0, \qquad (4a)$$

$$\Delta \mathfrak{v}_y = 0; \qquad (4b)$$

dagegen für die z-Komponente $\mathfrak{v}_z$:

$$\Delta \mathfrak{v}_z = \frac{1}{\mu} \cdot \frac{\partial p}{\partial z}. \qquad (4c)$$

Mit Rücksicht auf unendlich große äußere Reibung ist für den ganzen Rand des Bereichs:

$$\mathfrak{v} = 0. \qquad (5)$$

1) Vgl. jedoch W, 74.

2) H. Faxén, Einwirkung der Gefäßwände auf den Widerstand gegen die Bewegung einer kleinen Kugel in einer zähen Flüssigkeit. Diss. Uppsala 1921, 140—144.

Aus (5) und (4a) bzw. (4b) folgt nach bekannten Eindeutigkeitssätzen der Potentialtheorie:

$$\mathfrak{v}_x = 0, \tag{6a}$$

$$\mathfrak{v}_y = 0. \tag{6b}$$

Hieraus ergibt sich wegen (2):

$$\frac{\partial \mathfrak{v}_z}{\partial z} = 0. \tag{6c}$$

Es ist also $\mathfrak{v}_z = v(x, y)$ eine Funktion von zwei Veränderlichen, die der Differentialgleichung

$$\Delta v(x, y) = \frac{1}{\mu} \cdot \frac{\partial p}{\partial z} \tag{7}$$

genügt[1]), wo $\frac{\partial p}{\partial z}$ also auch nur von x und y abhängen kann. Zur vollständigen Lösung braucht man diese Funktion nur für einen Querschnitt zu kennen. Da für alle Randpunkte

$$v = 0 \tag{8}$$

ist, ergibt sich $v(x, y)$ eindeutig.

Für den vorliegenden Fall kommt als Grenzbedingung in Frage, daß das Druckgefälle über den ganzen Querschnitt konstant ist:

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -c. \tag{9}$$

so daß die Funktion $v(x, y)$ zweier Veränderlicher gesucht wird, die in dem ganzen Querschnitt des Zylinderbereichs zweimal differentiierbar ist, dort der Differentialgleichung

$$\Delta v = -\frac{c}{\mu} \tag{10}$$

genügt, nach dem Rande zu stetig ist und dort verschwindet.

Die durch (6a, b) und die Lösung von (7) bzw. (10) bestimmte laminare Flüssigkeitsbewegung erfüllt sogar die allgemeinen Bewegungsgleichungen einer inkompressiblen zähen Flüssigkeit. Und zwar bei Bewegung längs ruhender Wände unter der Randbedingung (8) für alle Ränder, bei Bewegung einiger der Zylinder mit der Geschwindigkeit v_n in Richtung der Zylindererzeugenden unter der Randbedingung

$$\left.\begin{aligned} v &= 0 \text{ an den ruhenden Rändern,} \\ v &= v_n \text{ an dem dem Zylinder mit Geschwindigkeit } v_n \text{ entsprechenden Rand.} \end{aligned}\right\} \tag{8a}$$

Auch bei nicht-stationärer Bewegung zerfällt das Differentialgleichungsquadrupel in derselben Weise, nur ist auf der rechten Seite von (7) bzw. (10), wenn ϱ (nur jetzt) die Dichte bedeutet:

$$\frac{\varrho}{\mu} \cdot \frac{\partial v}{\partial t} \tag{7a}$$

zu addieren.

[1]) H. Lamb, Lehrbuch der Hydrodynamik. Deutsche Ausgabe von J. Friedel. Leipzig 1907, § 320.

Druck p und Geschwindigkeit v sind nur dann miteinander verträglich und bestimmen sich genau dann eindeutig, wenn sie beide von z unabhängig sind.

Diese Bedingungen gelten nicht nur für endliche Querschnitte der Flüssigkeit, sondern bei geeigneten Festsetzungen über den Verlauf (eventuell Grenzwert) der Geschwindigkeit in großen Entfernungen auch für Flüssigkeiten in zylindrischen Hohlräumen, die sich senkrecht zur Stromrichtung über alle Grenzen weit ausdehnen. Im Beispiel des § 4 wird als derartige Festsetzung die Bedingung der Periodizität auferlegt.

Die oben eingefügte Bedingung, daß der Druck in Richtung der Zylindererzeugenden wirkt, ist nicht immer erfüllt. Wohl dann, wenn die z-Richtung mit der Richtung der Schwerkraft zusammenfällt. Sonst ruft (auch bei inkompressiblen Flüssigkeiten) die Flüssigkeitsmasse eine Abweichung hervor. Der Einfluß der Masse m ist nicht zu vernachlässigen, auch nicht bei der Filterbewegung durch engen Raum, da die auf sie wirkende Schwerkraft in vielen Fällen die einzige treibende Kraft der ganzen Flüssigkeitsbewegung ist. Es reicht jedoch in diesen Fällen vollkommen aus, sie dadurch zu berücksichtigen, daß man sie mit ihrer in Richtung der z-Achse liegenden Komponente $m \cdot \sin\alpha$ in Rechnung stellt (α sei der Neigungswinkel der z-Achse gegen die Horizontale; vgl. Fig. 2),

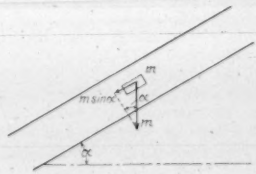


Fig. 2.

da die durch die Massenkräfte erzeugten Komponenten von $\mathfrak{v}$, die nicht in der z-Richtung wirken, tatsächlich vernachlässigt werden können, wenn der Querschnitt des Bereiches, in dem die Strömung stattfindet, beschränkt ist (genauer, wenn sein größter Durchmesser klein ist im Vergleich zur Länge der Zylindererzeugenden).

Wo diese Bedingung nicht erfüllt ist, machen sich die Komponenten der Bewegung in Richtung der Schwerkraft tatsächlich bemerkbar. Hier ist der einzige Punkt unserer Betrachtungen, wo die Strömung auch „makroskopisch" betrachtet werden muß. Denn im wahren Sande wie überhaupt in jeder Filtermasse, die nicht rein röhrenförmigen Aufbau hat, ist jener Bereich tatsächlich nicht beschränkt; es ist also

tatsächlich im Sande eine Bewegung in Richtung der Schwerkraft möglich. Sie wird nur dadurch behindert werden, daß im Großen das Gebiet der wasserdurchlässigen Schicht durch eine wasserführende Schicht begrenzt ist (Fig. 3).

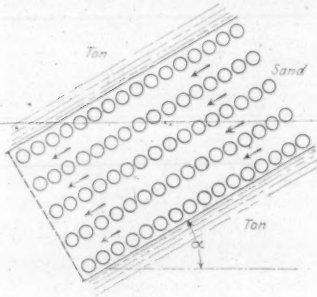


Fig. 3.

Hierauf wurde besonders aufmerksam gemacht, da vielfach die Ansicht verbreitet ist, das Darcysche Gesetz gelte nur (!) für horizontale Flüssigkeitsbewegung. Es gilt nach obigem im Gegenteil streng nur für vertikale Flüssigkeitsbewegungen, mit hinreichender Näherung auch sonst, wenn man von den Massenkräften nur die Komponenten in der Richtung berücksichtigt, in der eine Bewegung möglich ist.

Aus den Bedingungen (10) und (8) lassen sich für endliche Querschnitte leicht die Bewegungsgesetze angeben. Für den Kreis (Poiseuillesches Gesetz) und andere einfache Querschnitte ist das bereits geschehen[1]), für andere Querschnitte läßt es sich mit den bei Behandlung des Torsionsproblems bekannten Methoden ausführen. Da man eine Lösung

$$v_0 = \frac{c}{4\mu} \cdot \text{Quadrat der Entfernung} \qquad (11)$$

von irgendeinem Punkt der (x, y)-Ebene der inhomogenen Differentialgleichung (10) besitzt, braucht man nur noch mit den aus (8) und (11) folgenden neuen Randbedingungen die dazu gehörige homogene Differentialgleichung

$$\Delta v_1 = 0 \qquad (12)$$

für die entsprechenden Bereiche zu lösen, eine reine Aufgabe der (zweidimensionalen) Potentialtheorie, und hat dann in

$$v = v_0 + v_1 \qquad (13)$$

die gesuchte Lösung.

1) Lamb, Lehrbuch der Hydrodynamik. Deutsche Ausgabe von Friedel. Leipzig 1907, § 320.

Bei unendlich ausgedehnten Bereichen wie dem hier vorliegenden — die ja bei dem Torsionsproblem nicht auftreten — insbesondere mit unendlich vielen Rändern, ist der angedeutete Umweg über die Potentialtheorie sehr beschwerlich, im vorliegenden Fall ist er besonders unbefriedigend, da anfangs eine sehr einfache Aufgabe vorlag: die Lösung einer einfachen unhomogenen partiellen Differentialgleichung gesucht, die auf sämtlichen Rändern verschwindet. Diese Ränder weisen die höchste denkbare Symmetrie auf — Kreisperipherien vom Radius r, deren Mittelpunkte ein quadratisches Gitter mit der Gitterkonstanten a bilden (Fig. 1). — Bei der angedeuteten üblichen Lösung dieser Aufgabe verschwinden diese Symmetrien der Randwerte jedoch, man muß irgendeinen Punkt des Gitters bevorzugen und bekommt dabei nicht mehr konstante Randwerte auf den einzelnen Peripherien; der Betrag dieser Randwerte wächst überdies mit wachsender Entfernung von dem auserwählten Punkt. Während im Beispiel des nächsten Paragraphen vollends die gesuchte Funktion v periodisch sein muß, verlieren die beiden Teillösungen v_0 und v_1 diese Eigenschaft.

§ 4. Geschwindigkeit der speziellen Strömung.

Im folgenden soll ein ganz andersartiger Weg begangen werden, bei dem die Symmetrie des Problems durchaus erhalten bleibt, weil sich sofort die Gesamtlösung v ergibt, die die Geschwindigkeit der Strömung in jedem einzelnen Punkt des Querschnitts mit Leichtigkeit anzugeben gestattet.

Ich benutze dabei die Tatsache, daß die Epsteinsche Zetafunktion $Z\begin{matrix}0 & 0\\ x & y\end{matrix}(2)_\delta$, die in x und y periodisch ist mit der Periode 1 und außer in den Gitterpunkten überall regulär, in der ganzen Ebene außer den Gitterpunkten der partiellen Differentialgleichung $\Delta Z = (2\pi)^2$ genügt und auf geschlossenen Kurven, die jeden einzelnen Gitterpunkt nahezu kreisförmig umgeben, konstant ist. Der Beweis wird im Anhang dieser Arbeit geführt werden (vgl. dort Gleichung 11).

Bei der vorliegenden Aufgabe mögen die x- und y-Achsen des Koordinatensystems in Richtung der Gitterkanten liegen, ein Gitterpunkt sei Anfangspunkt (Fig. 1). Dann ist die Funktion

$$-\frac{c}{\mu}\left(\frac{a}{2\pi}\right)^2 Z\begin{matrix}0 & 0\\ \frac{x}{a} & \frac{y}{a}\end{matrix}(2)_\delta \qquad (14)$$

eine Lösung von (10) mit der Periode a.

Es sei

$$Z\begin{matrix}0&0\\ \xi&\eta\end{matrix}(2) = Z_0(\varrho) \qquad (15)$$

konstant auf einer durch den Kreis

$$\xi^2 + \eta^2 = \varrho^2 \qquad (15a)$$

am besten angenäherten Kurve ($\varrho < \frac{1}{2}$). Dann ist

$$v(x,y) = \frac{c}{\mu}\cdot\left(\frac{a}{2\pi}\right)^2\left(Z_0\left(\frac{r}{a}\right) - Z\begin{matrix}0&0\\ \frac{x}{a}&\frac{y}{a}\end{matrix}(2)_\delta\right) \qquad (16)$$

die gesuchte Lösung von (10), die auch die Randbedingung (8) befriedigt. Die numerische Berechnung dieser Zetafunktion geschieht nach denselben Methoden, die ich früher zur Berechnung von für die Kristallphysik wichtigen Zetafunktionen entwickelt habe (Z 2, § 1). Trat dort neben Exponentialfunktionen noch die Gaußsche Fehlerfunktion auf, so hier der Integrallogarithmus. Bei der Berechnung kann man sich aus Symmetriegründen auf das Dreieck $0 \leq \xi \leq \eta \leq \frac{1}{2}$, ein Achtel des Einheitsquadrats, beschränken. Für die Punkte, in denen $\xi = \frac{x}{a}$ und $\eta = \frac{y}{a}$ ganzzahlige Vielfache von $\frac{1}{12}$ sind, ergeben sich aus der Tabelle I die numerischen Werte. Diese Werte sind richtig bis auf höchstens eine Einheit der letzten Stelle, d. h. bis auf $\pm$ 0,001.

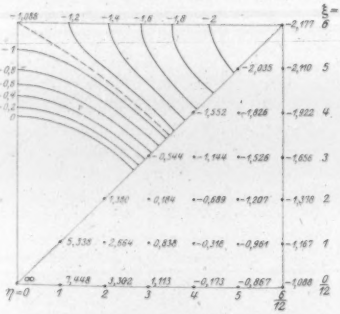


Fig. 4, Tabelle I.

Fig. 4 stellt den Verlauf der Funktion durch einige Höhenlinien dar, Fig. 5 für konstantes $\eta \left(= 0, \frac{1}{12}, \ldots, \frac{6}{12}\right)$ die Abhängigkeit von ξ. Nach (16) ist die Strömungsgeschwindigkeit

$$v(x,y) = \frac{c}{\mu}\left(\frac{a}{2\pi}\right)^2 \zeta\left(\frac{r}{a}; \frac{x}{a}, \frac{y}{a}\right) \qquad (16a)$$

1. proportional dem Druckgefälle c.

Fig. 5.

Wenn auf die Flüssigkeit von der Dichte γ in dem Zylinder von der Länge l die Schwerkraft wirkt und an ihrem oberen Teil außer-

dem Flüssigkeit der Höhe h drückt, ist insbesondere

$$c = \gamma\left(\sin\alpha + \frac{h}{l}\right) \tag{17}$$

2. umgekehrt proportional der Zähigkeit.

Hierdurch ist die Temperaturabhängigkeit der Durchflußgeschwindigkeit gegeben.

3. bei ähnlichen Sandanordnungen

$$\left(\frac{r}{a} = \text{konstant}\right)$$

an entsprechenden Punkten

$$\left(\frac{x}{a} \text{ und } \frac{y}{a} = \text{konstant}\right)$$

proportional dem Quadrat einer Länge dieser Anordnung.

Denn für beliebige Anordnungen ist

$$v(x, y) = \frac{c}{\mu} a^2 \cdot \chi\left(\frac{x}{a}, \frac{y}{a}\right), \tag{16b}$$

wo $\chi(\xi, \eta)$ eine nur von der Gestalt des Querschnitts abhängige Funktion und a ein Längenmaß des Querschnitts ist. Wie man leicht erkennt, besitzen alle Querschnitte diese drei Eigenschaften, die Sonderheiten des vorliegenden Querschnitts treten in der Funktion

$$\zeta(\varrho; \xi, \eta) = Z_0(\varrho) - \mathbf{Z}\begin{vmatrix} 0 & 0 \\ \xi & \eta \end{vmatrix}_{(2)_0} \tag{16c}$$

zutage. Unter Benutzung der numerischen Werte ergibt sich hieraus, daß in der Mitte zwischen den Gitterpunkten ($\xi = \eta = \frac{1}{2}$), wo die Geschwindigkeit ihren größten Wert hat, bei gleichbleibender Gitterkonstante und Verringerung des Durchmessers der Sandzylinder gegen o die Geschwindigkeit über alle Grenzen wächst, ja, daß das sogar noch der Fall ist, wenn man Punkte vergleicht, die von der variablen Begrenzung konstanten Abstand haben

$$(\sqrt{\xi^2 + \eta^2} - \varrho = \text{konstant}).$$

Da die Geschwindigkeit etwa logarithmisch über alle Grenzen wächst, nähert sich die Geschwindigkeit jedoch einem Grenzwert, wenn man bei Verringerung des Zylinderradius ϱ Punkte miteinander vergleicht, deren Abstand vom nächsten Gitterpunkt proportional bleibt ($\xi^2 + \eta^2 : \varrho^2 = \text{konstant}$). Beweis folgt aus Z 1, vgl. D, Blatt 42 der Anlage.

Dabei muß betont werden, daß der Grenzzustand $\varrho \to 0$, bei dem die Flüssigkeit an den Gittergraden immer in Ruhe bleibt, nicht gleichbedeutend ist mit dem Zustand, daß von vornherein $\varrho = 0$, bei dem die ganze Flüssigkeit mit derselben Geschwindigkeit strömt, ein hemmender Einfluß der Zähigkeit also nicht vorhanden ist.

Wenn ϱ gegen $\frac{1}{2}$ wächst, flachen die Z_0 Linien, die Querschnitte der Sandzylinder, in den Gegenden der Diagonalen der Gitterquadrate — dort, wo die Sandzylinder sich am fernsten liegen — ab. Mit $\varrho = \frac{1}{2}$ (an den Gitterkanten gemessen) berühren sich die Zylinder, so daß die Flüssigkeit nur noch in einzelnen getrennten Hohlräumen strömt, die eine scharf nach auswärts zeigende Kante besitzen, in der die Geschwindigkeit der Flüssigkeit nur gering ist. Bei noch weiterer Verengung dieser Hohlräume gehen sie in die Gestalt von hohlen Kreiszylindern über, für die bequemere Formeln in den Poiseuilleschen Gesetzen vorliegen.

§ 5. Die Durchflußmenge.

Aus (16b) folgt für die Menge der in der Zeiteinheit durch den ganzen Querschnitt fließenden Flüssigkeitsmenge

$$\begin{aligned} Q &= \iint_{\chi>0} v(x, y)\, dx\, dy, \\ &= \frac{c}{\mu} \cdot a^2 \iint_{\chi>0} \chi\left(\frac{x}{a}, \frac{y}{a}\right) dx\, dy, \\ &= \frac{c}{\mu} \cdot a^4 \iint_{\chi>0} \chi(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta. \end{aligned}$$

Bei unendlich ausgedehntem Querschnitt beschränke ich die Integration auf ein Quadrat der Länge a, wenn in den verschiedenen Quadraten dieser Größe der Mittelwert der Geschwindigkeit mit genügender Näherung derselbe ist. Dann ist:

$$\bar{v} = \frac{c}{\mu} a^2 \frac{\iint_{\chi>0} \chi(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta}{\iint_{\chi>0} d\xi\, d\eta} \tag{17a}$$

die mittlere Strömungsgeschwindigkeit in dem wirksamen Querschnitt, d. h. die mikroskopisch gemessene Durchflußgeschwindigkeit und

$$V = \frac{c}{\mu} a^2 \iint_{\chi>0} \chi(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta \tag{17b}$$

die mittlere Durchflußgeschwindigkeit pro Einheit des Sandquerschnittes, d. h. die makroskopisch gemessene Durchflußgeschwindigkeit. Dabei ist $V < \bar{v}$.

$$k = \frac{a^2}{\mu} \iint_{\chi>0} \chi\, d\xi\, d\eta \tag{18}$$

ist dabei die Durchlässigkeit, die Konstante des

Darcyschen Gesetzes für die bei der Berechnung von χ_ϱ zugrunde gelegte Sandanordnung.

Die numerische Berechnung der Durchlässigkeit k_ϱ für die in § 4 untersuchte spezielle Filteranordnung mit dem Parameter ϱ geschieht nach Kombination der Formeln (18) und (16c):

$$k_\varrho = \frac{1}{\mu}\left(\frac{a}{2\pi}\right)^2 \iint_{\xi,\eta \geq 0} \zeta(\varrho;\xi,\eta)\,d\xi\,d\eta = \frac{1}{\mu}\left(\frac{a}{2\pi}\right)^2 \left(Z_0(\varrho) \iint_{Z \leq Z_0} d\xi\,d\eta - \iint_{Z_0 \geq Z} \left| \begin{matrix} o & o \\ \xi & \eta \end{matrix} \right| d\xi\,d\eta \right) \quad (18a)$$

Durch graphische Integration einerseits, durch Wägung der Gebiete zwischen den einzelnen Höhenlinien der Fig. 4 anderseits wurde das Integral

$$F(Z_0) = \iint_{\substack{0\,0 \\ \left|\begin{matrix} \xi & \eta \\ x & y \end{matrix}\right| < Z_0}} d\xi\,d\eta \qquad (19)$$

bestimmt. Es ist

$$F(-2{,}177) = 0$$

und wächst monoton bis

$$F(+\infty) = 1.$$

Tabelle 2 gibt einige Werte dieser Funktion an. Fehler bei F höchstens $\frac{1}{2}$ Proz., bei dem dazu gehörigen ϱ etwa 5 Proz.

Tabelle II.

ϱ	$Z_0(\varrho)$	$F(Z_0)$
	$-2{,}177$	0
	-2	0,056
	$-1{,}8$	0,122
	$-1{,}6$	0,189
	$-1{,}4$	0,256
	$-1{,}2$	0,340
0,5	$-1{,}088$	0,398
0,44	-1	0,449
0,41	$-0{,}8$	0,518
0,38	$-0{,}6$	0,571
0,36	$-0{,}4$	0,617
0,34	$-0{,}2$	0,655
0,32	0	0,686
0,25	1	$0{,}80_0$
0,21	2	$0{,}86_1$
0,18	3	$0{,}90_4$
0,15	4	$0{,}92_9$
0,13	5	$0{,}94_7$
0,10	7	$0{,}97_2$
0	8	1

In Fig. 6 stellt Kurve A als Ergebnis Z_0 als Funktion von F für $Z_0 < 0$ dar, Kurve a

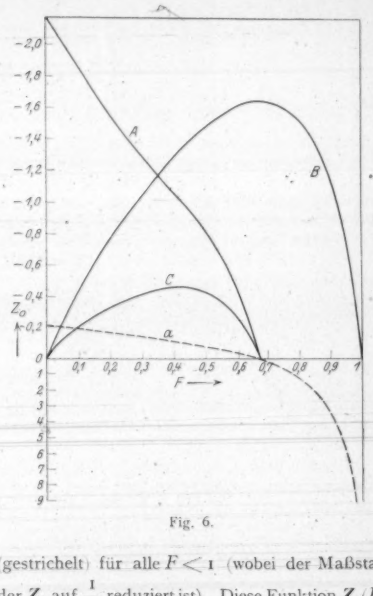


Fig. 6.

(gestrichelt) für alle $F < 1$ (wobei der Maßstab der Z_0 auf $\frac{1}{10}$ reduziert ist). Diese Funktion $Z_0(F)$ bildet den Ausgangspunkt der weiteren Integration. Aus (18a) ergibt sich:

$$k_\varrho = \frac{1}{\mu}\left(\frac{a}{2\pi}\right)^2 \left(Z_0 \cdot F(Z_0) - \int_0^{F(Z_0)} Z_0(F)\,dF \right). \quad (18b)$$

Der Minuend ist

$$= 0 \text{ für } Z_0 = -2{,}177,$$
$$< 0 \text{ für } -2{,}177 < Z_0 < 0,$$
$$= 0 \text{ für } Z_0 = 0$$

(ungefähr $\varrho = 0{,}32$)

und wächst von da ab monoton über alle Grenzen

$$\to \infty \text{ für } Z_0 = \infty \ (\varrho = 0).$$

Der Subtrahend ist $= 0$ für $Z_0 = -2{,}177$, fällt monoton, bis er bei $-1{,}6$ für $Z_0 = 0$ sein Minimum erreicht, wächst dann monoton bis auf 0 für $Z_0 = \infty$, denn der letztgenannte Wert ist:

$$\int_0^1 Z_0(F)\,aF = \int_0^1 \int_0^1 \left| \begin{matrix} o & o \\ x & y \end{matrix} \right| (2)\,dx\,dy.$$

Es ist für $s > 4$:

$$\int_0^1\int_0^1 Z_4\left|\begin{matrix}0 & 0\\ x & y\end{matrix}\right|(2s)\,dx\,dy = \int_0^1\int_0^1 \sum_{m=-\infty}^{\infty}{}' \sum_{n=-\infty}^{\infty}{}' \frac{\cos 2\pi(mx+ny)}{(m^2+n^2)^s}\,dx\,dy$$

$$= \int_0^1\int_0^1 \sum_{m=-\infty}^{\infty}{}' \sum_{n=1}^{\infty}{}' \frac{\cos 2\pi(mx+ny)+\cos 2\pi(mx-ny)}{(m^2+n^2)^s}\,dx\,dy$$

$$+ \int_0^1\int_0^1 2\sum_{m=1}^{\infty}{}' \frac{\cos 2\pi mx}{m^{2s}}\,dx\,dy$$

$$= 2\sum_{m=-\infty}^{\infty}{}' \sum_{n=1}^{\infty}{}' \frac{\int_0^1 \cos 2\pi mx\,dx \cdot \int_0^1 \cos 2\pi ny\,dy}{(m^2+n^2)^s}$$

$$+ 2\sum_{m=1}^{\infty}{}' \frac{\int_0^1 \cos 2\pi mx\,dx}{m^{2s}} = 0.$$

Da aber $\int_0^1\int_0^1 Z(2s)\,dx\,dy$ eine analytische Funktion von s, verschwindet also das Doppelintegral für alle Werte von s. Fig. 6 enthält die beiden Glieder der Differenz in (18a), durch die man so den Wert der Durchlässigkeit aus dem Abstand der Kurven B für den Subtrahend und C für den Minuend entnehmen kann. Abszisse ist dabei nicht Z_0, sondern das durch (19) definierte Integral F, der von der Kurve Z = konstant eingefaßte Flächeninhalt:

$$\left.\begin{aligned} \mu \cdot k_0 &= \left(\frac{a}{2\pi}\right)^2 \\ \int_0^F [-Z_0(t)]\,dt &= F\cdot[-Z_0(F)] \end{aligned}\right\} \quad (18c)$$

Besondere Beachtung verdient der Punkt $Z_0 = Z_1 = -1{,}088$, dessen Höhenlinie einen Doppelpunkt aufweist und dem ein Wendepunkt der Kurve A entspricht (durch Querstrich angedeutet). Es ist nach (V) des Anhangs

$$Z_{\sqrt{2}}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) = Z_4\left|\begin{matrix}0 & 0\\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2}\end{matrix}\right|(2)_\delta = 2Z_1.$$

Es schien mir nicht unnütz, diese speziellen Zahlenwerte für die besondere Anordnung der Sandzylinder mitzuteilen, da sie die Verhältnisse in mancher Hinsicht über das Beispiel hinaus erläutern, andererseits treten diese Funktionen, deren Berechnung hier mitgeteilt wurde und deren Eigenschaften im Anhang noch erläutert werden sollen, auch bei anderen Fragen der theoretischen Physik auf, z. B. die endlichen Querschnitte $Z_0 \leq Z_1$ bei Fragen der Torsion.

Anhang.

Ein Satz über elliptische Differentialgleichungen.

Nach Definition ist im Bereich der absoluten Konvergenz der rechtsstehenden Reihe[1]), also insbesondere, falls der Realteil von s $\sigma > p$:

$$^{(p)}Z_4\left|\begin{matrix}0\\ h\end{matrix}\right|(s)_\delta = \sum_{k_1=-\infty}^{\infty}{}' \cdots \sum_{k_p=-\infty}^{\infty}{}' \frac{\cos 2\pi \sum_{j=1}^{p} k_j h_j}{\left(\sum_{j=1}^{p} k_j^2\right)^s}.$$

Daher gilt, zumindest für $\sigma > p+2$:

$$\sum_{j=1}^{p} \frac{\partial^2}{\partial h_j^2} Z_4\left|\begin{matrix}0\cdots 0\\ h_1\cdots h_p\end{matrix}\right|(s)_\delta = -4\pi^2 Z_4\left|\begin{matrix}0\cdots 0\\ h_1\cdots h_p\end{matrix}\right|(s-2)_\delta$$

oder:

$$\Delta^{(p)} Z_4\left|\begin{matrix}0\\ h\end{matrix}\right|(s)_\delta + 4\pi^2 Z_4\left|\begin{matrix}0\\ h\end{matrix}\right|(s-2)_\delta = 0. \quad (I)$$

Da in dieser Zetafunktion $g = 0$ ist, schließe ich den Fall, daß alle $h = 0$ sind, von der Betrachtung aus. In der Tat sind die Funktionen für gewisse reelle s in h unstetig[2]). Wenn jedoch nicht alle h ganzzahlig sind, gilt die Gleichung (I) auf Grund des Satzes von der analytischen Fortsetzung für alle s. Insbesondere ist[3]) $Z_4\left|\begin{matrix}0\\ h\end{matrix}\right|(0) = -1$. Daher ist für alle p die Zetafunktion des Arguments $s = 2$ als Funktion der Freiwerte $h_1, \cdots, h_p$ ein Inte-

1) Z. 1 (13).
2) Z. 1, § 3.
3) Z. 1 (19a).

gral der unhomogenen linearen Differentialgleichung zweiter Ordnung:

$$ {}^{(p)}\Delta \mathbf{Z}\left|\begin{matrix}0\\ h\end{matrix}\right.(2)_\delta = 4\pi^2. \qquad \text{(II)} $$

Von dieser Differentialgleichung wurde der Fall $p=2$ in der vorliegenden Arbeit angewendet; der Fall $p=3$ findet als periodische Lösung der Differentialgleichung ${}^{(3)}\Delta u(x,y,z) = 1$ in der Elektrodynamik der Kristallgitter Verwendung[1]). Hätte man die Zetafunktion so genormt, daß sie die Periode 2π und nicht die Periode 1 hat, dann hätte sich in (II) rechts die Konstante 1 ergeben.

Für $p=1$ ist das Ergebnis (II):

$$ \frac{d^2\,\mathbf{Z}\left|\begin{matrix}0\\ h\end{matrix}\right.(2)}{dh^2} = 4\pi^2. $$

In der Tat ist ja $\mathbf{Z}\left|\begin{matrix}0\\ h\end{matrix}\right.(2)$ zwischen zwei ganzzahligen Werten von h die bekannte Fourierdarstellung einer Parabel; die beiden Integrationskonstanten dieser Differentialgleichung ergeben sich aus den Symmetriebedingungen

a) $$ \mathbf{Z}\left|\begin{matrix}0\\ h\end{matrix}\right.(s) = \mathbf{Z}\left|\begin{matrix}0\\ 1-h\end{matrix}\right.(s) $$

und

b) $$ \mathbf{Z}\left|\begin{matrix}0\\ \frac{1}{2}\end{matrix}\right.(s) = -(1-2^{1-s})\,\mathbf{Z}\left|\begin{matrix}0\\ 0\end{matrix}\right.(s). $$

Analog ergibt sich, allgemeiner, daß für jedes ganzzahlige nicht negative n: ${}^{(1)}\mathbf{Z}\left|\begin{matrix}0\\ h\end{matrix}\right.(2n)$ ein Polynom $2n$ten Grades in h ist. Die außer a) und b) noch nötigen $2(n-1)$-Randbedingungen ergeben sich daraus, daß wegen der absoluten Konvergenz der cos-Reihe für $s>1$ außer den Funktionswerten (vgl. a) auch die $2n-2$ ersten Ableitungen für $h=0$ stetig sind.

Der Übersichtlichkeit halber wurde die Berechnung nur für den Differentialoperator Δ durchgeführt. Geht man jedoch von Zetafunktionen mit beliebiger positiv-definitiver quadratischer Form

$$ \varphi((v)) = \sum_{\varkappa=1}^{p}\sum_{\lambda=1}^{p} a_{\varkappa\lambda}x_\varkappa x_\lambda \qquad (a_{\varkappa\lambda}=a_{\lambda\varkappa}) $$

aus und ordnet man dieser Form den elliptischen Differentialausdruck:

$$ L[u]_\varphi = \sum_{\varkappa=1}^{p}\sum_{\lambda=1}^{p} a_{\varkappa\lambda}\frac{\partial^2 u(y_1,\cdots,y_p)}{\partial y_\varkappa \partial y_\lambda} $$

zu, wo die Funktion $u(y_1,\cdots,y_p)$ in allen p Veränderlichen zweimal differentierbar sei, so erhält man statt (I) durch analoge Rechnung die partielle Differentialgleichung

$$ L\left[{}^{(p)}\mathbf{Z}\left|\begin{matrix}0\\ h\end{matrix}\right.(s)_\varphi\right]_\varphi + 4\pi^2\,{}^{(p)}\mathbf{Z}\left|\begin{matrix}0\\ h\end{matrix}\right.(s-2)_\varphi = 0 \qquad \text{(III)} $$

und auch diesmal wieder:

$$ L\left[{}^{(p)}\mathbf{Z}\left|\begin{matrix}0\\ h\end{matrix}\right.(2)_\varphi\right]_\varphi = 4\pi^2. \qquad \text{(IV)} $$

Die Zetafunktionen sind die einzigen Lösungen dieser Differentialgleichungen, die gleichzeitig die Periodizitätseigenschaften der Zetafunktionen besitzen. Bis auf eine Konstante sind alle Lösungen daher mit konstanten Faktoren aus diesen Zetafunktionen additiv aufzubauen.

In § 5 wurde auf einen Sonderfall des Satzes hingewiesen, daß

$$ \mathbf{Z}\left|\begin{matrix}0&0\\ \frac{1}{2}&\frac{1}{2}\end{matrix}\right.(s)_\delta = 2^{\frac{s}{2}}\,\mathbf{Z}\left|\begin{matrix}0&0\\ 0&\frac{1}{2}\end{matrix}\right.(s)_\delta. \qquad \text{(V)} $$

In der Tat ist

$$ \mathbf{Z}\left|\begin{matrix}0&0\\ 0&\frac{1}{2}\end{matrix}\right.(s)_\delta = \sum_{k_1,k_2}{}' \frac{\cos\pi k_2}{(k_1^2+k_2^2)^{\frac{s}{2}}} = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{a_n}{n^{\frac{s}{2}}}, $$

wobei

$$ a_n = \sum_{k_1^2+k_2^2=n}(-1)^{k_2}. $$

Für ungerade n $(n\equiv 1 \pmod 4)$ ist aus Symmetriegründen:

$$ 2a_n = \sum_{k_1^2+k_2^2=n}\left((-1)^{k_2}+(-1)^{k_2}\right) = \sum_{k_1^2+k_2^2=n} 0 = 0, $$

da eine der Zahlen k_1 und k_2 gerade, die andere ungerade. Wenn n durch 4 teilbar $(n\equiv 0 \pmod 4)$, sind beide k_i gerade, sonst $(n\equiv 2 \pmod 4)$ beide ungerade. Also stets — wenn $r(n)$ die Zahl aller Zerlegungen von n in die Summe zweier Quadrate bedeutet[1]):

$$ a_{2n} = (-1)^n\cdot\sum_{k_1^2+k_2^2=2n}1 = (-1)^n\cdot r(2n) = (-1)^n r(n). $$

Daher:

$$ \mathbf{Z}\left|\begin{matrix}0&0\\ 0&\frac{1}{2}\end{matrix}\right.(s)_\delta = \sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n\frac{r(n)}{(2n)^{\frac{s}{2}}} = $$

$$ = 2^{-\frac{s}{2}}\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n\frac{r(n)}{n^{\frac{s}{2}}}, $$

während wegen $k_1+k_2 \equiv k_1^2+k_2^2 \pmod 2$:

$$ \mathbf{Z}\left|\begin{matrix}0&0\\ \frac{1}{2}&\frac{1}{2}\end{matrix}\right.(s)_\delta = \sum_{k_1,k_2}{}'\frac{\cos 2\pi(k_1+k_2)}{(k_1^2+k_2^2)^{\frac{s}{2}}} = $$

$$ = \sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n\frac{r(n)}{n^{\frac{s}{2}}}; $$

1) M. Born, Dynamik der Kristallgitter, 1. Auflage, S. 89, 99. Leipzig 1915.

1) P. Bachmann, Niedere Zahlentheorie **2**, 319, 1910.

hieraus folgt (V) für große s unmittelbar, sonst nach dem Satz von der analytischen Fortsetzung.

Die obigen Betrachtungen beschränken sich auf den Fall, daß alle Zetafunktionen in demselben System von Gitterpunkten ihre Singularitäten haben. Durch Veränderung des Ortes der Singularitäten kann man erreichen, daß auch für solche $\varrho = \frac{r}{a}$, die dicht unter $\frac{1}{2}$ liegen, die Randbedingung $v = 0$ des § 3 genau erfüllt ist. Die Lösung dieser Aufgabe führt auf eine lineare Integralgleichung, sofern nicht in besonders einfachen Fällen (auch bei anderen Randwerten) lineare Gleichungen bereits hinreichen. Die praktischen Erfordernisse der vorliegenden Arbeit für physikalische Zwecke lassen jedoch die verwandte Näherung als genügend erscheinen.

Zusammenfassung.

1. Das bisherige Verfahren, die partielle ebene Differentialgleichung $\Delta v = \text{konst.}$ mit konstanten Randwerten für v unter Zuhilfenahme der ebenen Potentialtheorie zu lösen, führt auf nicht-konstante Randwerte und damit besonders mit wachsender Randzahl zu großen rechnerischen Schwierigkeiten.

2. Von einer Epsteinschen Zetafunktion ($s = 2$) wird gezeigt, daß sie der Differentialgleichung direkt genügt und bei periodischen Randbereichen die Randbedingungen erfüllt.

3. Die Funktionen 2) und allgemein die Lösungen der Differentialgleichungen 1) erfüllen die allgemeinen hydrodynamischen Grundgleichungen für zähe inkompressible Flüssigkeiten, wenn v die Geschwindigkeit der stationären Laminarbewegung ist, die in einer Richtung unbegrenzt und wegen zylindrischer Hohlräume eine Parallelströmung ist. Der konstante Randwert der Geschwindigkeit wird dabei zweckmäßig 0 gesetzt, die Differentialgleichungskonstante ist gleich dem Verhältnis des Druckanstiegs pro Längeneinheit zur Zähigkeit μ.

4. Durch Berechnung der Strömung längs gitterpunktartig (Gitterkonstante a) verteilter gleich großer Zylinder (Radius ϱa), insbesondere der Durchflußmenge, ergibt sich die Konstante k des Darcyschen Gesetzes (Verhältnis der mittleren Durchflußgeschwindigkeit zum Druckhöhenverlust) nach (18c) und (17b) gleich $\frac{1}{\mu} \cdot \left(\frac{a}{2\pi}\right)^2$ mal einer Funktion, die man bei gegebenem Verhältnis F der Durchflußöffnung zum Gesamtquerschnitt aus Fig. 6 als die Differenz der Kurven B und C entnehmen kann.

5. Bei abweichendem Querschnitt bestimmt man das äquivalente a und F am günstigsten durch Vergleich des für den Durchfluß zur Verfügung stehenden Querschnitts Fa^2 mit dem hindernden Rande $2\varrho\pi a$ nach Fig. 4 oder Tabelle II.

Kiel, 1. August 1925.

(Eingegangen 5. August 1925.)

Über die Asymmetrie der Entladung von Röntgenelektronen. II.

Von W. Seitz.

Auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte vom Jahre 1924 teilte ich Versuche mit, deren Ziel es war, das magnetische Spektrum von Elektronen, die durch Röntgenstrahlen an einer senkrecht durchstrahlten Metallmembran in der Richtung der Röntgenstrahlen und in der entgegengesetzten ausgelöst werden, gleichzeitig auf beiden Seiten dieser Membran photographisch zu bestimmen. Die Aufnahmen zeigen, wie das Verhältnis der Austritts- zur Eintrittsstrahlung J_a/J_i im Spektrum mit wachsender Geschwindigkeit der Elektronen zunimmt.

Bezüglich der Einzelheiten der Versuchsanordnung muß auf die damalige Publikation[1]) verwiesen werden. Um zu lange Expositionszeiten zu vermeiden, wurde ein relativ breites Röntgenstrahlenbündel, das auf die Kupfermembran fiel, verwendet. Die beiden Bleispalte, die dieses Bündel ausblendeten, hatten eine Weite von 1 mm. Dementsprechend wurde eine Aufteilung des Elektronenspektrums in einzelne Linien nicht erzielt. Aus diesem Grunde konnte nicht entschieden werden, welchen Ursprungs die einzelnen Teile des Elektronenspektrums waren, und es blieb die Frage ungelöst, ob auch Elektronen, die aus den inneren Schalen des Atoms, der K-Schale und den L-Schalen, stammen, diese Asymmetrie der Intensitätsverteilung zeigen, oder nur solche Elektronen, die aus den äußeren Schalen losgelöst werden. Ich habe daher die Versuche mit engeren Blenden von 0,6 mm Weite, also einem bedeutend feineren Röntgenstrahlenbündel, wiederholt und auf andere Metallmembranen ausgedehnt. Die Expositionsdauer mußte dementsprechend vergrößert werden. Im übrigen war die Versuchsanordnung dieselbe, wie die damals beschriebene. Als Strahlenquelle diente die gleiche Metallröntgenröhre mit Glühkathode. Ein 50 Perioden-Wechselstrom wurde in einem großen Induktor, der eine

1) W. Seitz, Physik. Zeitschr. **25**, 546–550. 1924.

ununterbrochene Dauerbelastung von 7 Stunden bei 6 Amp. Primärstrom vertrug, transformiert. Die Spitzenspannung betrug mit Funken gemessen 45—50 Kilo-Volt. Die Aufnahmen wurden auf Agfa-Reproduktionsplatten gemacht. Es wurden Versuche mit Molybdänantikathode und Kupfer- oder Silbermembran als Elektronenstrahler, ferner mit Silberantikathode und Kupfer-, Silber- oder Bleimembran ausgeführt. Die Kupfermembran bestand bei einigen Aufnahmen aus elektrolytisch hergestellter Kupferfolie von ungefähr 0,003 mm Dicke, bei anderen aus einem dünnen Zelluloidblättchen, das im Vakuum durch Kathodenbestäubung mit einer Kupferschicht etwas geringerer Dicke überzogen worden war. Um möglichst gleiche Metalldicke auf der Eintritts- und Austrittsseite zu haben, wurden zwei direkt aneinander grenzende Streifen aus dem so präparierten Zelluloidblättchen herausgeschnitten und mit der Metallschicht nach außen aufeinandergelegt. Die Aufnahmen, die mit der elektrolytisch hergestellten Kupfermembran ausgeführt sind, unterscheiden sich nicht von jenen, bei denen die soeben beschriebenen Zelluloidblättchen verwendet wurden. Die Silber- und Blei-Strahler bestanden ebenfalls aus solchen im Vakuum bestäubten Zelluloidblättchen. Für Licht waren diese Metallschichten bereits undurchlässig.

Die Expositionszeiten betrugen bei einem Kathodenstrom von 10 bis 11 Milliampere 12 bis 26 Stunden. Bei einer Aufnahme (Silberantikathode—Kupferstrahler) mußten die Röntgenstrahlen, ehe sie in die Kamera eintraten, ein Palladiumfilter, das aus mehrfach gelegtem, mit konzentrierter Palladiumchlorürlösung getränktem Filtrierpapier bestand, durchsetzen, da Palladium für die K_α-Strahlung des Silbers nahezu das Maximum der Durchlässigkeit besitzt. Den Einfluß auf den Verlauf des Elektrospektrums zeigte ein Vergleich mit einer Aufnahme, die ohne solches Filter gemacht war. Die Intensität der K_β-Strahlen und der weißen Strahlen war sehr herabgesetzt.

Die Schwärzungskurven der Platten wurden durch ein selbstregistrierendes Photometer mit Mollscher Thermosäule und Mollschem Schleifengalvanometer in der bekannten Weise auf photographischem Papier aufgenommen. Sehr eigentümlich ist der Unterschied zwischen dem Verlauf dieser Registrierkurven und dem Eindruck, den man bei direkter Betrachtung der Platten gewinnt. Was dort nur Intensitätsstufen, die nach der Seite der größeren Geschwindigkeiten einigermaßen steil abfallen, oder schwach ausgeprägte Maxima sind, erscheint dem Auge auf der Platte wohl infolge des simultanen Kontrastes als mehr oder weniger deutliche Schwärzungsstreifen auf ziemlich klarem Grund.

Im Folgenden sind drei Registrier-Schwärzungs-Kurven in halber linearer Größe wiedergegeben. Ordinate ist die Schwärzung in willkürlichen Einheiten. Die magnetische Ablenkung nimmt von links nach rechts zu und dementsprechend die Elektronengeschwindigkeit, ausgedrückt in Rydberg-Einheiten $\left(\frac{v}{R}\right)$, ab. Die punktierte Linie bezieht sich auf die Austrittsplatte, die ausgezogene auf die Eintrittsplatte.

Die Pfeile bezeichnen die Stellen im Spektrum, welche den Elektronen verschiedener Herkunft entsprechen; z. B. bedeutet (siehe Zeichnung 1) Pfeil 9. $K_\alpha(Ag) - K(Cu)$ Elektronen, die durch K_α-Strahlen des Silbers aus der K-Schale des Kupfers ausgelöst werden und demnach die Geschwindigkeit $972\,\frac{v}{R}$ haben. Selbstverständlich erscheinen nicht alle Elektronen homogener Geschwindigkeit auf der Platte als einzelne Linien, da diese meistens zu nahe beisammen liegen und sich daher zu größeren Gruppen, die in den Tabellen durch Klammern zusammengefaßt sind, aneinander schließen.

Für die Registrierkurve 1 wurde auch die relative Schwärzungsdifferenz $D = \frac{S_a - S_i}{S_i}$ (d. h. S_a = Schwärzung der Austrittsplatte, S_i = Schwärzung der Eintrittsplatte) von Millimeter zu Millimeter berechnet und zwar für zwei Paare von Registrierkurven, die auf demselben Plattenpaar, doch in etwas verschiedenen Höhen aufgenommen wurden. Um vom Plattenkorn, das die kleinen Unregelmäßigkeiten der Kurven bedingt, und von Plattenfehlern einigermaßen unabhängig zu sein, wurde aus beiden Berechnungen das arithmetische Mittel genommen. Durch den Schwarm von Punkten, den man so erhält, wurde nach dem Augenmaß die wahrscheinlichste Kurve gelegt, die in Fig. 1 wiedergegeben ist. Ihre Abszisse fällt mit jener dazugehörenden Registrierkurve zusammen.

Der Verlauf der Kurven sowie die direkte Betrachtung der Platten, von deren Reproduktion ich absah, da die Einzelheiten doch kaum genügend wiedergegeben werden könnten, ergibt nun Folgendes:

Alle Schwärzungsstreifen und Stufen, die Elektronen entsprechen, die durch primäre Röntgenstrahlen ausgelöst wurden, sind auf der Platte der Austrittsseite viel intensiver und schärfer ausgeprägt als auf der Eintrittsplatte, ja manche sehr schwache Streifen sind überhaupt nur auf jener zu erkennen. Auch die kontinuierliche Schwärzung ist hier, wenigstens

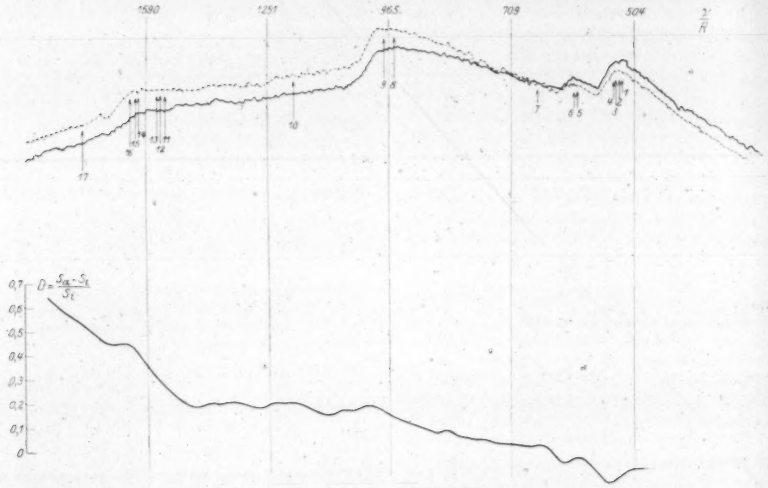


Fig. 1. Kupferstrahlen, Silberantikathode, Palladiumfilter, Magnetfeld = 228 Gauß.

1. $K_{\alpha'}(Cu) - L_2(Cu) = 520\ \frac{v}{R}$
2. $K_{\alpha}(Cu) - L_2(Cu) = 521\ \frac{v}{R}$
3. $K_{\alpha'}(Cu) - L_1(Cu) = 521\ \frac{v}{R}$
4. $K_{\alpha}(Cu) - L_1(Cu) = 523\ \frac{v}{R}$
5. $K_{\beta}(Cu) - L_2(Cu) = 585\ \frac{v}{R}$ sowie $K_{\beta}(Cu) - L_1(Cu) = 586\ \frac{v}{R}$ sowie $K_{\alpha'}(Cu) - M(Cu) = 586$ sowie $K_{\alpha}(Cu) - M(Cu) = 587{,}5\ \frac{v}{R}$
6. $K_{\alpha'}(Cu) - 0$ (oder $- N(Cu)$) $= 591\ \frac{v}{R}$ sowie $K_{\alpha}(Cu) - 0$ (oder $- N(Cu)$) $= 593\ \frac{v}{R}$
7. $K_{\beta}(Cu) - 0 = 666\ \frac{v}{R}$ (sehr schwach)
8. $K_{\alpha'}(Ag) - K(Cu) = 959\ \frac{v}{R}$
9. $K_{\alpha}(Ag) - K(Cu) = 972\ \frac{v}{R}$
10. $K_{\beta}(Ag) - K(Cu) = 1177\ \frac{v}{R}$ (NB! $K_{\beta}(Ag)$ ist größtenteils durch das Pd Filter verschluckt)
11. $K_{\alpha'}(Ag) - L_2(Cu) = 1548\ \frac{v}{R}$ sowie $K_{\alpha'}(Ag) - L_1(Cu) = 1550\ \frac{v}{R}$
12. $K_{\alpha}(Ag) - L_2(Cu) = 1561\ \frac{v}{R}$
13. $K_{\alpha}(Ag) - L_1(Cu) = 1563\ \frac{v}{R}$
14. $K_{\alpha'}(Ag) - M(Cu) = 1615\ \frac{v}{R}$ sowie $K_{\alpha'}(Ag) - 0$ (oder $- N(Cu)$) $= 1620\ \frac{v}{R}$
15. $K_{\alpha}(Ag) - M(Cu) = 1627\ \frac{v}{R}$
16. $K_{\alpha}(Ag) - 0$ (oder $- N(Cu)$) $= 1633\ \frac{v}{R}$
17. $K_{\beta}(Ag) - L_1(Cu) = 1768\ \frac{v}{R}$ sowie $K_{\beta}(Ag) - L_2(Cu) = 1766$ (sehr schwach)

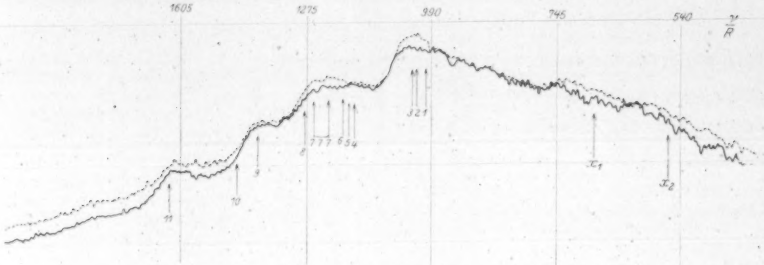


Fig. 2. Silberstrahlen, Molybdänantikathode = 228 Gauß.

1. $K_{\alpha'}(Mo) - L_2(Ag) = 1000 \frac{\nu}{R}$ sowie $K_{\alpha}(Mo) - L_3(Ag) = 1008 \frac{\nu}{R}$
2. $K_{\alpha'}(Mo) - L_2(Ag) = 1020 \frac{\nu}{R}$ sowie $K_{\alpha}(Mo) - L_2(Ag) = 1028 \frac{\nu}{R}$
3. $K_{\alpha'}(Mo) - L_1(Ag) = 1033 \frac{\nu}{R}$ sowie $K_{\alpha}(Mo) - L_1(Ag) = 1041 \frac{\nu}{R}$
4. $K_{\beta}(Mo) - L_3(Ag) = 1165 \frac{\nu}{R}$
5. $K_{\beta}(Mo) - L_2(Ag) = 1185 \frac{\nu}{R}$
6. $K_{\beta}(Mo) - L_1(Ag) = 1198 \frac{\nu}{R}$
7. $K_{\alpha'}(Mo) - M(Ag) = 1227$ bis $1253 \frac{\nu}{R}$ sowie $K_{\alpha}(Mo) - M(Ag) = 1235$ bis $1261 \frac{\nu}{R}$
8. $K_{\alpha'}(Mo) - N(Ag) = 1272$ bis $1277 \frac{\nu}{R}$ sowie $K_{\alpha}(Mo) - N(Ag) = 1280$ bis $1285 \frac{\nu}{R}$
   sowie $K_{\alpha'}(Mo) - o = 1280 \frac{\nu}{R}$ und $K_{\alpha}(Mo) - o = 1288 \frac{\nu}{R}$
9. $K_{\beta}(Mo) - M(Ag) = 1392$ bis 1418 sowie $\boldsymbol{K_{\alpha}(Ag) - L_1(Ag) = 1386 \frac{\nu}{R}}$
10. $K_{\beta}(Mo) - N(Ag) = 1438$ bis $1442 \frac{\nu}{R}$ sowie $K_{\beta}(Mo) - o = 1445 \frac{\nu}{R}$
11. $K_{\alpha}(Ag) - o = 1633 \frac{\nu}{R}$ deutlich

x_1 und x_2 unbestimmt, vielleicht von Wolfram L Strahlung herrührend, sehr undeutliche Linien.

im Gebiet der größeren und mittleren Geschwindigkeiten, stärker, und dieser Unterschied in der Schwärzung beider Platten nimmt nach der Seite der wachsenden Geschwindigkeiten zu. Dagegen sind die Streifen, die den Elektronen entsprechen, die durch die sekundäre in der Membran hervorgerufene homogene Röntgenstrahlung erzeugt werden, auf der Eintrittsplatte intensiver, vermutlich weil die primären Röntgenstrahlen in der Membran trotz ihrer geringen Dicke merklich geschwächt werden und daher auf der Einfallsseite kräftigere Röntgen-Eigenstrahlung auslösen als auf der anderen Seite.

Am größten ist, wie nach allen bisherigen Versuchen zu erwarten war, die Asymmetrie, wenn Kupfer als Elektronenstrahler diente, sowohl bei Verwendung einer Silberantikathode (siehe Kurve 1) als einer Molybdänantikathode. Letztere Aufnahme ist hier nicht wiedergegeben, weil sie nichts wesentlich Neues bietet.

Die zur Registrierkurve 1 gehörende Kurve der relativen Schwärzungsdifferenz D zeigt, wenn man von rechts nach links geht, zunächst zwei negative Maxima für die Streifen, welche von der K_{α} und $K_{\alpha'}$ Eigenstrahlung des Kupfers herrühren, dann nimmt D deutlich zu bis zu jenem Streifen, der $K_{\alpha}(Ag)$ bzw. $K_{\alpha'}(Ag) - K(Cu)$ entspricht, ein Beweis dafür, daß auch für die aus der K-Schale des Kupfers stammenden Elektronen die Austrittsstrahlung größer als die Eintrittsstrahlung ist. Eine Strecke lang ändert sich D wenig, bis man sich der Gegend nähert, welche den Elektronen zuzuteilen ist, die durch die K_{α} und $K_{\alpha'}$-Strahlung der Silberantikathode aus den L-Schalen des Kupfers ausgelöst werden (Pfeil 11—16). Von da ab wächst D

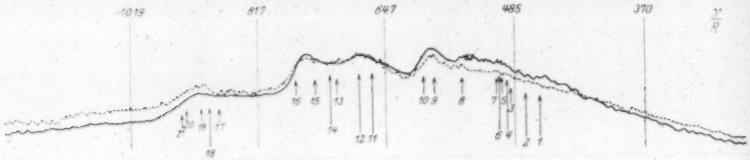


Fig. 3. Bleistrahlen, Silberantikathode, Magnetfeld 169 = Gauß.

1. $K_{\alpha'}(Ag) - L_3(Pb) = 451 \frac{v}{R}$
2. $K_{\alpha}(Ag) - L_2(Pb) = 464 \frac{v}{R}$
3. $L_{\alpha'}(Pb) - M_3(Pb) = 487 \frac{v}{R}$ sowie $L_{\alpha}(Pb) - M_3(Pb) = 495 \frac{v}{R}$
4. $K_{\alpha'}(Ag) - L_2(Rb) = 499 \frac{v}{R}$
5. $L_{\alpha'}(Pb) - M_1(Pb) = 508 \frac{v}{R}$
6. $K_{\alpha}(Ag) - L_2(Pb) = 512 \frac{v}{R}$
7. $L_{\alpha}(Pb) - M_1(Pb) = 516 \frac{v}{R}$
8. $L_{\alpha'}(Pb) - M_2(Pb) = 544 \frac{v}{R}$ sowie $L_{\alpha}(Pb) - M_2(Pb) = 552 \frac{v}{R}$
9. $L_{\alpha'}(Pb) - M_2(Pb) = 580 \frac{v}{R}$ sowie $L_{\alpha}(Pb) - M_2(Pb) = 588 \frac{v}{R}$ sowie $L_{\alpha'}(Pb) - M_1(Pb) = 587 \frac{v}{R}$
10. $L_{\alpha}(Pb) - M_1(Pb) = 595 \frac{v}{R}$
11. $K_{\alpha'}(Ag) - L_1(Pb) = 659 \frac{v}{R}$ sowie $L_{\beta}(Pb) - M_2$ u. $M_3(Pb) = 647$ bzw. $668 \frac{v}{R}$
12. $K_{\beta}(Ag) - L_3(Pb) = 669 \frac{v}{R}$ sowie $K_{\alpha}(Ag) - L_1(Pb) = 672 \frac{v}{R}$
13. $L_{\alpha'}(Pb) - N(Pb) = 704$ bis $710 \frac{v}{R}$ sowie $L_{\alpha}(Pb) - N(Pb) = 712$ bis $718 \frac{v}{R}$ sowie $L_{\beta}(Pb) - M_3(Pb) = 708 \frac{v}{R}$
14. $K_{\beta}(Ag) - L_2(Pb) = 717 \frac{v}{R}$
15. $L_{\beta}(Pb) - M_2(Pb) = 740 \frac{v}{R}$ sowie $L_{\beta}(Pb) - M_1(Pb) = 747 \frac{v}{R}$
16. $L_{\alpha'}(Pb) - \text{o} = 769 \frac{v}{R}$ sowie $L_{\alpha}(Pb) - \text{o} = 778 \frac{v}{R}$
17. $L_{\beta}(Pb) - N_2$ u. $N_3(Pb) = 864$ bzw. $875 \frac{v}{R}$
18. $K_{\beta}(Ag) - L_1(Pb) = 877 \frac{v}{R}$
19. $L_{\beta}(Pb) - N_3$ u. $N_4(Pb) = 881$ bzw. $898 \frac{v}{R}$ sowie $L_{\beta}(Pb) - N_2(Pb) = 901 \frac{v}{R}$
20. $L_{\beta}(Pb) - N_2$ u. $N_1(Pb) = 920 \frac{v}{R}$
21. $L_{\beta}(Pb) - \text{o} = 930 \frac{v}{R}$

schneller. Es scheint demnach die Asymmetrie der L-Elektronen größer als die der K-Elektronen zu sein.

Die mit einer Molybdän-Antikathode und einem Silber-Strahler gemachte Aufnahme (2) zeigt ebenfalls auf der Austrittsplatte ausgesprochenere Schwärzungsmaxima an den Stellen, wo Elektronen wirkten, die durch die Molybdän-K-Strahlung aus den L-Schalen des Silbers frei gemacht wurden. Wie zu erwarten war, ist die Asymmetrie bei Silber kleiner als bei Kupfer.

Bemerkenswert ist, daß an der Stelle, die durch Pfeil 9 angegeben ist, der Intensitätsunterschied nahezu verschwindet; hier lagern sich nämlich über die $(K_{\beta}(Mo) - M(Ag)) -$ Elektronen die durch die Eigenstrahlung des Silbers erzeugten $(K_{\alpha}(Ag) - L_1(Ag)) -$ Elek-

tronen, die nach dem oben Gesagten auf der Eintrittsseite intensiver sein müssen. Auch die durch Pfeil 11 gekennzeichnete Stufe ist aus dem gleichen Grunde auf der Austrittsplatte weniger ausgesprochen, wenn auch hier die Gesamt-Elektronenmenge wohl durch die Wirkung der primären weißen Strahlung größer ist.

Die mit Silber-Antikathode und Silberstrahler ausgeführten Aufnahmen, auf deren Wiedergabe ich verzichten zu können glaubte, zeigen kaum einen bemerkbaren Unterschied zwischen der Austritts- und Eintrittsstrahlung, weil die primäre Silberstrahlung und die sekundären Röntgen-Strahlen, die in der Silbermembran durch die härteren weißen Strahlen hervorgerufen werden, sich übereinander lagern, und die entgegengesetzten Effekte sich größtenteils aufheben.

Schließlich folgt noch die Registrierkurve der Aufnahme: Silberantikathode — Bleistrahler. Bei Blei war nach den früher publizierten Versuchen die hier gefundene geringere Asymmetrie zu erwarten. Außerdem fallen mehrfach Elektronen, die durch die sekundären Blei-Röntgenstrahlen entstanden sind (kurze Pfeile) und solche die durch die primären Silber-Röntgenstrahlen erzeugt wurden (lange Pfeile), nahezu zusammen. Gleichwohl kann man auch hier, allerdings viel weniger deutlich die oben besprochenen Gesetzmäßigkeiten nachweisen. Im Gebiet der größeren Elektronen-Geschwindigkeiten nimmt das Verhältnis Austritts- zur Eintrittsstrahlung zu. So sind bei einer hier nicht wiedergegebenen Aufnahme, die mit einem Magnetfeld von 228 Gauß ausgeführt wurde, die Schwärzungsstreifen, die den Elektronen $K_\alpha(Ag)$ bzw. $K_{\alpha'}(Ag) - M(Pb)$ entsprechen, auf der Austrittsplatte gut zu erkennen, auf der Eintrittsplatte dagegen kaum wahrnehmbar.

Aachen, Juli 1925.

(Eingegangen 6. August 1925.)

Die statistische Begründung der Volmerschen Zustandsgleichung für adsorbierte Stoffe und die Konzentrationsformel.

Von S. C. Kar.

1.

Für adsorbierte Stoffe hat Volmer[1]) versuchsweise die Zustandsgleichung $\pi(\Omega - \beta) = RT$ aufgestellt, wobei π die Abnahme der Oberflächenspannung der adsorbierenden Flüssigkeit bedeutet, Ω den Flächeninhalt pro Mol der Adsorptionsschicht und R die Gaskonstante. Für die Konzentration leitet er mit Benutzung der Zustandsgleichung die Formel $c = \frac{k\eta}{1-\eta\beta} e^{\frac{\eta\beta}{1-\eta\beta}}$ ab. Dabei ist v das Volumen pro Mol des Stoffes im gasförmigen Zustand, p der Druck, $c = \frac{1}{v}$, $\eta = \frac{1}{\Omega}$. In einer früheren Arbeit ist Langmuir und zuerst Reichenstein[1]) durch eine einfache Überlegung zu einer Formel für die Konzentration gelangt, mit welcher die Volmersche Formel nur annähernderweise gleichwertig ist.

In den folgenden Zeilen möchte ich durch Anwendung der Quantenstatistik unter Zugrundelegung der Annahme, daß die in der Adsorptionsschicht befindlichen Moleküle sich flächenweise bewegen, zeigen, 1. daß die Zustandsgleichung ebenso wie bei Volmer die Form $\pi(\Omega - \beta) = RT$ annimmt, 2. daß jedoch die Konzentrationsformel verschieden von der Volmerschen, aber dieselbe wie die Langmuirsche ist, und 3. daß nach dieser Methode eine Deutung der Konstante k bei dieser Formel $\left(c = \frac{k\eta}{1-k\beta}\right)$ ermöglicht ist.

2.

Wir stellen uns ein Gebilde vor, das sich aus N Molekülen erster Art, M' Molekülen zweiter Art und M'' Molekülen dritter Art zusammensetzt. Die M' Moleküle zweiter Art seien in flüssigem Zustand und die M'' Moleküle dritter Art seien in gasförmigem Zustand. Von den N Molekülen erster Art sind einige, sagen wir N', in der Flüssigkeit vorhanden, N'' in der Form einer dünnen Schicht auf der Flüssigkeitsoberfläche und N''' in dampfförmigem Zustand.

Wir haben $M' = \text{konst.}$, $M'' = \text{konst.}$ und $N' + N'' + N''' = N = \text{konst.}$

Jedem der Moleküle N'', weil diese sich nur flächenweise bewegen können, schreiben wir einen Phasenraum zu, dessen Wert durch $\int \cdots \int dx\,dy\,dp_x\,dp_y$ gegeben ist, wobei p_x, p_y die linearen Momente auf der Fläche bezeichnen. Nun ist

$$\int \cdots \int dx\,dy\,dp_x\,dp_y = \int\int dx\,dy \int\int dp_x\,dp_y = (\Omega - \beta) \int 2\pi m\,dE_v''$$

[wo $p_x^2 + p_y^2 = 2mE_v''$, $E_v'' =$ Energie, $m =$ Masse eines Moleküls bedeutet].

Einem bestimmten Energieniveau gehört daher der Phasenraum $(\Omega - \beta) \cdot 2m \cdot E_v''$ an. Wenn wir $\int\int dx\,dy = (\Omega - \beta)$ setzen, haben wir uns daran zu erinnern, daß einem be-

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **115**, 253. 1925.

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **21**, 360. 1915.

stimmten Molekül nicht die ganze Fläche zur Verfügung steht, sondern nur diese vermindert durch den Flächenbedarf β der übrigen. Die ganze Anzahl der Zellen, aus welchen die oben gerechnete Phasenraumschicht besteht, muß daher $\frac{(\Omega-\beta)\cdot 2\,m\,d\,E_\nu''}{h^2}$ sein, wobei h die Plancksche Konstante ist.

Setzen wir $\frac{(\Omega-\beta)\cdot 2\,m\,d\,E_\nu''}{h^2} = z_\nu''$ und sagen wir, daß eine Anzahl n_ν'' von N'' Molekülen diesem Energieniveau zukommt, dann wird die Anzahl der Planckschen Komplexionen

$$= \frac{N''!}{\prod_\nu n_\nu''!}\prod_\nu (z_\nu'')^{n_\nu''} \quad [\sum n_\nu'' = N''].$$

In gleicher Weise können wir jedem der Moleküle N''' einen Phasenraum zuschreiben, dessen Wert gegeben ist durch

$$\int\cdots\int dx\,dy\,dz\,dp_x\,dp_y\,dp_z = (V-\beta')\,2\pi\,(2m)^{\frac{3}{2}}\int E_\nu'''^{\frac{1}{2}}\,dE_\nu'''$$

[wo $p_x^2+p_y^2+p_z^2 = 2mE_\nu'''$, V = Volumen, β' = Volumenbedarf der N''' Moleküle].

Also ist in üblicher Weise die Anzahl der Komplexionen

$$= \frac{N'''!}{\prod_\nu n_\nu'''!}\prod_\nu (z_\nu''')^{n_\nu'''}$$

$$\left[\sum_\nu n_\nu''' = N''',\quad z_\nu''' = \frac{(V-\beta')\,2\pi\,(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3}E_\nu'''^{\frac{1}{2}}\,dE_\nu'''\right].$$

Die Anzahl der Komplexionen für die Verteilung der Moleküle N', die sich in der Flüssigkeit befinden, mag auch in gleicher Weise geschrieben werden wie folgt:

$$\frac{N'!}{\prod_\nu n_\nu'!}\prod_\nu (z_\nu')^{n_\nu'} \quad [\sum n_\nu' = N'].$$

In diesem Falle haben wir keine genaue Kenntnis von der Bewegungsart, also keine Kenntnis von einem einem bestimmten Molekül zugehörigen Phasenraum, wenn wir unsere Betrachtung nicht auf eine sehr verdünnte Lösung beschränken wollen. Also können wir z_ν' im allgemeinen nicht genau ausdrücken. Für die Ableitung der Zustandsgleichung aber werden wir von diesen z_ν' nur verlangen, daß sie keineswegs von Ω abhängen. Wir werden annehmen, daß der Einfluß der in der Flüssigkeit befindlichen Moleküle auf die Schicht berechnet wird, wenn wir das Adsorptionspotential in Betracht ziehen.

Wir müssen nun noch darauf Rücksicht nehmen, daß die Anzahl der Möglichkeiten, in welchen drei Gruppen N', N'', N''' aus N Molekülen gebildet werden können, ist

$$\frac{N!}{N'!\,N''!\,N'''!}$$

Daher ist die ganze Anzahl der Komplexionen für die N Moleküle

$$= \frac{N!}{\prod_\nu n_\nu'!\prod_\nu n_\nu''!\prod_\nu n_\nu'''!}\cdot\prod_\nu (z_\nu')^{n_\nu'}\prod_\nu (z_\nu'')^{n_\nu''}\prod_\nu (z_\nu''')^{n_\nu'''}. \quad (A)$$

Die Anzahl der Komplexionen für die Moleküle M'' ist ähnlich wie für die Moleküle M'''

$$= \frac{M''!}{\prod_\nu m_\nu''!}\prod_\nu (y_\nu)^{m_\nu''}. \quad (B)$$

$$\left[\sum_\nu m_\nu'' = M'',\quad y_\nu = \frac{(V-\beta'')\,2\pi\,(2m_2)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\varepsilon_\nu''^{\frac{1}{2}}\,d\varepsilon_\nu''\right].$$

Die Anzahl der Komplexionen für die Moleküle M'

$$= \frac{M'!}{\prod_\nu m_\nu'!}\prod_\nu (x_\nu)^{m_\nu'} \quad [\sum_\nu m_\nu' = M']. \quad (C)$$

In diesem Falle aber können wir wie für die Moleküle N' x_ν nicht genau ausdrücken. Auch können wir von x_ν nicht fordern, daß es von Ω unabhängig wird.

Durch Produktbildung von (A), (B) und (C) und Anwendung des Boltzmannschen Prinzips wird die Entropie

$$\begin{aligned} S = k[&N\ln N - \sum_\nu (n_\nu'\ln n_\nu' - n_\nu'\ln z_\nu')\\ &- \sum_\nu (n_\nu''\ln n_\nu'' - n_\nu''\ln z_\nu'')\\ &- \sum_\nu (n_\nu'''\ln n_\nu''' - n_\nu'''\ln z_\nu''')]\\ &+ k[M'\ln M' - \sum_\nu (m_\nu'\ln m_\nu' - m_\nu'\ln x_\nu)]\\ &+ k[M''\ln M'' - \sum_\nu (m_\nu''\ln m_\nu''\\ &\qquad - m_\nu''\ln y_\nu)]. \end{aligned}$$

Nach Fortlassen der konstanten Termen $N\ln N$, $M_1\ln M_1$, $M_2\ln M_2$, was üblich ist, haben wir

$$S = -k\sum_\nu\left\{n_\nu'\ln\frac{n_\nu'}{z_\nu'} + n_\nu''\ln\frac{n_\nu''}{z_\nu''} + n'''\ln\frac{n_\nu'''}{z_\nu'''} + m_\nu'\ln\frac{m_\nu'}{x_\nu} + m_\nu''\ln\frac{m_\nu''}{y_\nu}\right\}.$$

Unter einigen Nebenbedingungen müssen wir nun als Gleichgewichtsbedingung $dS = 0$ haben. Diese Nebenbedingungen sind

(I) $\sum_\nu m_\nu' = M'$; (II) $\sum_\nu m_\nu'' = M''$;

(III) $\sum_\nu n_\nu' + \sum_\nu n_\nu'' + \sum_\nu n_\nu''' = N$;

(IV) $\sum_\nu m_\nu' \varepsilon_\nu' + \sum_\nu m_\nu'' \varepsilon_\nu'' + \sum_\nu n_\nu' (E_\nu' - Q + \lambda) + \sum_\nu n_\nu'' (E_\nu'' - Q) + \sum_\nu n_\nu''' E_\nu''' = E = \text{konst.}$

Die ersten drei Gleichungen sind selbstverständlich. In bezug auf die Energiegleichung müssen wir nur bemerken, daß Q die Arbeit ist, die nötig ist, um ein Molekül aus der vollständigen Ruhe in der Schicht in den Gaszustand zu bringen, und λ die Arbeit ist, die man gewinnt, wenn ein Molekül aus der vollständigen Ruhe in der Flüssigkeit in den Schichtzustand versetzt wird.

Wir führen nun die Rechnung aus:

$$\begin{aligned}
&-\sum_\nu \Big\{ dn_\nu' \ln \frac{n_\nu'}{z_\nu'} + dn_\nu' + dn_\nu'' \ln \frac{n_\nu''}{z_\nu''} + dn_\nu'' \\
&+ dn_\nu''' \ln \frac{n_\nu'''}{z_\nu'''} + dn_\nu''' + dm_\nu' \ln \frac{m_\nu'}{x_\nu'} \\
&+ dm_\nu' + dm_\nu'' \ln \frac{m_\nu''}{y_\nu''} + dm_\nu'' \Big\} \\
&+ k_1 \sum_\nu dm_\nu' + k_2 \sum_\nu dm_\nu'' \\
&+ k_3 \Big(\sum_\nu dn_\nu' + \sum_\nu dn_\nu'' + \sum_\nu dn_\nu''' \Big) \\
&+ a \Big(\sum_\nu dm_\nu' \varepsilon_\nu' + \sum_\nu dm_\nu'' \varepsilon_\nu'' \\
&+ \sum_\nu dn_\nu' (E_\nu' - Q + \lambda) + \sum_\nu dn_\nu'' (E_\nu'' - Q) \\
&+ \sum_\nu dn_\nu''' E_\nu''' \Big) = 0.
\end{aligned}$$

Daraus

$$\ln \frac{n_\nu'}{z_\nu'} + 1 = k_3 + a(E_\nu' - Q + \lambda)$$

oder

$$n_\nu' = z_\nu' \cdot e^{k_3' + a(E_\nu' - Q + \lambda)}, \quad (k_3' = k_3 - 1).$$

Ähnlich

$$n_\nu'' = z_\nu'' \cdot e^{k_3' + a(E_\nu'' - Q)},$$

$$n_\nu''' = z_\nu''' \cdot e^{k_3' - a E_\nu'''}.$$

Ebenso

$$m_\nu' = x_\nu \cdot e^{k_1' + a\varepsilon_\nu'} \quad [k_1' = k_1 - 1],$$

$$m_\nu'' = y_\nu \cdot e^{k_2' + a\varepsilon_\nu''} \quad [k_2' = k_2 - 1].$$

Zur Berechnung der Konstante a wenden wir die Definitionsgleichung der Entropie auf eine unendlich kleine isopyknische Erwärmung an und erhalten

$$\begin{aligned}
dE &= T dS \\
&= -Tk \sum_\nu \{ dn_\nu' (k_3 + a E_\nu' - Q + \lambda) \\
&\quad + dn_\nu'' (k_3 + a E_\nu'' - Q) \\
&\quad + dn_\nu''' (k_3 + a E_\nu''') \\
&\quad + dm_\nu' (k_1 + a\varepsilon_\nu') + dm_\nu'' (k_2 + a\varepsilon_\nu'') \} \\
&= -Tka \cdot dE
\end{aligned}$$

[unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen].

Daraus

$$a = -\frac{1}{kT}.$$

Nun ist die freie Energie $F = E - TS$. Daher ist auf isothermem Wege

$$\begin{aligned}
dF &= dE - T dS \\
&= dE + Tk \Big\{ dn_\nu' \Big(1 + \ln \frac{n_\nu'}{z_\nu'} \Big) \\
&\qquad - \frac{n_\nu'}{z_\nu'} dz_\nu' + \text{usw.} \Big\} \\
&= -Tk \sum_\nu e^{k_3' + a(E_\nu' - Q + \lambda)} dz_\nu' \\
&\quad - Tk \sum_\nu e^{k_3' + a(E_\nu'' - Q)} dz_\nu'' \\
&\quad - Tk \sum_\nu e^{k_3' + a E_\nu'''} dz_\nu''' - Tk \sum_\nu e^{k_1' + a\varepsilon_\nu'} dx_\nu \\
&\quad - Tk \sum_\nu e^{k_2' + a\varepsilon_\nu''} dy_\nu
\end{aligned}$$

[unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen und der Gleichgewichtsgleichungen].

Weil nun eine isotherme Veränderung der freien Energie nur so erfolgen kann, daß eine Veränderung der äußeren Parameter, etwa des Volumens V, des Flächeninhalts Ω oder irgendeines den flüssigen Zustand beschreibenden Parameters eintritt, setzen wir

$$dF = -p\, dV + \pi' d\Omega \text{ usw.}$$

[p ist Druck, π' ist Spannung].

In dem Ausdruck für die freie Energie, die wir oben erhalten haben, tritt $d\Omega$ in dz_ν'' und auch in dx_ν ein, da z_ν''', y_ν keine Funktionen von Ω sind und auch z_ν' von Ω nicht abhängt. Nun haben wir bei Veränderung von Ω allein

$$\begin{aligned}
\pi' d\Omega &= -Tk \sum_\nu e^{k_3' + a(E_\nu'' - Q)} dz_\nu'' \\
&\quad - Tk \sum_\nu e^{k_1' + a\varepsilon_\nu'} dx_\nu
\end{aligned}$$

oder

$$\begin{aligned}
\pi' &= -Tk \sum_\nu e^{k_3' + a(E_\nu'' - Q)} \frac{\partial z_\nu''}{\partial \Omega} \\
&\quad - Tk \sum_\nu e^{k_1' + a\varepsilon_\nu'} \frac{\partial x_\nu}{\partial \Omega}.
\end{aligned}$$

Daher ist der Teil der Spannung, der von den Molekülen N'' herrührt,

$$= -Tk\sum_{\nu} e^{k_0'+\alpha(E_\nu''-Q)}\frac{\partial z_\nu''}{\partial \Omega}.$$

Dieser Teil ist nach Volmerscher Ausdrucksweise

$$= \sigma - \sigma_0 = -\pi.$$

Daher

$$\pi = Tk\sum_{\nu} e^{k_0'+\beta(E_\nu''-Q)}\frac{2m\,dE_\nu''}{h^2}$$

$$= \frac{Tk}{\Omega-\beta}\sum_{\nu} e^{k_0'+\alpha(E_\nu''-Q)}z_\nu''$$

$$= \frac{Tk}{\Omega-\beta}\sum_{\nu} n_\nu'' = \frac{Tk}{\Omega-\beta}N'',$$

d. h.

$$\pi(\Omega-\beta) = kN''T.$$

Wenn die Gleichung auf ein Mol bezogen ist, ist $\pi(\Omega-\beta) = RT$, wobei R die Gaskonstante ist.

3.

Wir wollen nun noch die Konzentrationsformel ableiten. Wir haben für die ganze Anzahl der in der Adsorptionsschicht befindlichen Moleküle

$$\sum_{\nu} n_\nu'' = \sum_{\nu} z_\nu''\, e^{k_0'+\alpha(E_\nu''-Q)}$$

$$= e^{k_0'+\frac{Q}{kT}}\cdot\frac{(\Omega-\beta)\cdot 2m}{h^2}\int_0^{\infty} e^{-\frac{E_\nu''}{kT}}dE_\nu''$$

$$= e^{k_0'+\frac{Q}{kT}}\cdot\frac{(\Omega-\beta)\cdot 2m}{h^2}\cdot(kT).$$

Bezogen auf ein Mol wird die Formel N (Avogadrosche Zahl)

$$= e^{k_0'+\frac{Q}{kT}}\cdot\frac{(\Omega-\beta)\cdot 2m}{h^2}\cdot(kT),$$

wobei Ω = Flächeninhalt pro Mol ist.

Wir haben in gleicher Weise für die Anzahl der vorhandenen Gasmoleküle

$$\sum_{\nu} n_\nu''' = \sum_{\nu} z_\nu'''\, e^{k_0'+\alpha E_\nu'''}$$

$$= e^{k_0'}\cdot\frac{(V-\beta')\cdot(2m)^{\frac{3}{2}}\cdot(2\pi)}{h^3}\cdot\frac{\sqrt{\pi}}{2}\cdot(kT)^{\frac{3}{2}}.$$

Wenn V das Volumen pro Mol ist, ist N (Avogadrosche Zahl)

$$= e^{k_0'}\cdot\frac{(V-\beta')\cdot(2m)^{\frac{3}{2}}\cdot(2\pi)}{h^3}\cdot\sqrt{\pi}\cdot(kT)^{\frac{3}{2}}.$$

Daraus folgt

$$(\Omega-\beta) = \frac{(V-\beta')\cdot(2m)^{\frac{1}{2}}\cdot\pi^{\frac{3}{2}}\cdot(kT)^{\frac{1}{2}}}{h}\cdot e^{-\frac{Q}{kT}}.$$

Wenn wir β' vernachlässigen und

$$\frac{(2m)^{\frac{1}{2}}\cdot\pi^{\frac{3}{2}}\cdot(kT)^{\frac{1}{2}}}{h}\cdot e^{-\frac{Q}{kT}} = k$$

setzen, haben wir

$$(\Omega-\beta) = V\cdot k$$

oder

$$\left(\frac{1}{\eta}-\beta\right) = \frac{1}{c}\cdot k$$

d. h.

$$c = \frac{k\eta}{1-\eta\beta},$$

dieselbe Formel wie die Langmuirsche. Wir können nun k in einer für das numerische Rechnen bequemeren Form ausdrücken, nämlich

$$k = \frac{(2M)^{\frac{1}{2}}\cdot(3\cdot 1{,}416)^{\frac{3}{2}}\cdot(kT)^{\frac{1}{2}}}{Nh}\cdot e^{-\frac{\alpha}{kT}},$$

wobei M das Molekulargewicht, α das Verdampfungs- bzw. Adsorptionspotential pro Mol, R die Gaskonstante, N die Avogadrosche Zahl und h die Plancksche Konstante ist.

Zum Schlusse möchte ich bemerken, daß die hier gegebene Methode auch dann gilt, wenn die Moleküle (die hier als erster Art bezeichnet sind) sich nicht wie bei uns in drei, sondern nur in zwei Zuständen befinden, z. B. als eine verdünnte Lösung und eine Schicht, oder ein Gas und eine Schicht. Bekanntlich ist in einer verdünnten Lösung der Aggregatzustand derselbe wie in einem Gas. Bei der Konstante k der Konzentrationsformel wird Q das Adsorptions- bzw. Verdampfungspotential, je nachdem wir eine verdünnte Lösung und eine Schicht oder ein Gas und eine Schicht betrachten.

(Eingegangen 7. August 1925.)

Elastizitätsmodul, Temperatur und Schmelzpunkt.

Von W. Widder.

I. Paraffin und Wachs.

M. Segel[1]) hat für Paraffin den Elastizitätsmodul E bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und dabei Ergebnisse erhalten, die in Tab. I unter „Nach Segel" angeführt sind.

Ist E_0 der Elastizitätsmodul dieses Paraffins bei 0° C und nimmt man an, E ändere sich linear abnehmend mit der Temperatur, so wird also der Elastizitätsmodul E_t bei der Temperatur t^0 etwa erhalten durch die Beziehung

$$E_t = E_0 - c\cdot t,$$

wobei c eine Konstante ist.

1) Phys. Zeitschr. 1, 127, 1899.

Nach der Methode der kleinsten Quadrate erhält man:

$$E_0 = 253{,}3 \quad ;$$
$$c = \quad 5{,}614.$$

Unter Verwendung dieser Werte bekommt man dann für die Größen E die im folgenden zusammengestellten Ergebnisse:

Tabelle I.

t^0	E berechnet	Nach Segel	Unterschied
5.7	221.3	223.4	— 2,1
6.9	214.5	216.7	— 2.2
7.4	211.7	210.4	+ 1.3
11.0	191.5	192.0	— 0,5
12.4	183.6	182.2	+ 1,4
13.1	179.7	177.0	+ 2,7
16.0	163.4	164.1	— 0.7
16.4	161.2	158,8	+ 2.4
17.9	152.8	151,6	+ 1.2
20.2	139.9	140.0	— 0.1
23.0	124.1	127.4	— 3.3

Dieses Ergebnis läßt bei der hier möglichen Genauigkeit in der Bestimmung der Größen E wohl den Schluß zu, daß sich E hier in der Tat linear abnehmend mit der Temperatur ändert.

Man darf endlich wohl annehmen, daß sich Paraffin auch weiterhin in dieser Weise verhält und daß sich sein Elastizitätsmodul E beim Schmelzpunkt τ^0 der Null nähert, daß also

$$E_0 - c \cdot \tau = 0,$$
$$\tau = \frac{E_0}{c}$$

wird; man erhält dann für die Schmelztemperatur τ dieses Paraffins den Wert $45{,}1^0$.

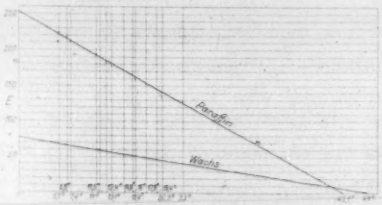


Fig. 1.

Fig. 1 gibt die obiger Tabelle entsprechenden Größen E und die durch die berechneten Werte bestimmte Gerade wieder.

M. Segel[1]) fand ferner für den Modul E von Wachs die in Tab. II unter „Nach Segel" verzeichneten Werte.

1) l. c.

In der gleichen Weise wie vorher erhält man für Wachs:

$$E_0 = 76{,}1 \quad ;$$
$$c = \quad 1{,}55;$$
$$\tau = 49{,}0^0$$

und

Tabelle II.

t^0	E berechnet	Nach Segel	Unterschied
11.5	58.2	59.1	— 0.9
14.8	53,1	51.7	+ 1.4
19.4	46.0	46.6	— 0,6

Vgl. die Darstellung hierzu in Fig. 1.

II. Metalle.

Cl. Schäfer[1]) fand auf Grund von Untersuchungen an einer Reihe von Metallen, daß sich der Elastizitätsmodul (η_t) im allgemeinen darstellen läßt als eine lineare Funktion der Temperatur:

$$\eta_t = \eta_{20}(1 - \alpha(t - 20))$$

und daß diese Gleichung ausnahmslos für alle von ihm untersuchten Metalle im Intervall von -186^0 bis 20^0 gelte.

a) Eisen.

In den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein (3. Aufl., 1905, S. 44) findet sich für den Modul E von Eisen folgende Tabelle von Slotte:

Tabelle III.

t^0	E
8.4	19687
20.4	19385
30	19226
40	19137
50	19037
60	19004

Nimmt man an, der Modul E ändere sich auch für Eisen allgemein linear mit der Temperatur und werde für den Schmelzpunkt zu Null, so erhält man durch Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate auf diese Tabelle, in derselben Weise wie oben bei Paraffin, für den Schmelzpunkt τ des Eisens das überraschende Ergebnis $\tau = 1532{,}8^0$. (Die Tabellen von Landolt-Börnstein, 5. Aufl., 1923 geben für den Schmelzpunkt des Eisens an: 1510^0, 1532^0, 1515^0, 1524^0 bis 1527^0, 1525^0, 1514^0, 1528^0, $1533^0 + 1^0$.) Es liegt also die Annahme nicht fern, daß sich der Modul E auch für

1) Diss. Bonn 1900; vgl. auch Ann. d. Phys. 5, 220ff, 1901.

Eisen linear mit der Temperatur ändert und für den Schmelzpunkt der Null gleichkommt, daß also auch hier gilt:

$$E_t = E_0 - c\,t, \quad E_0 = c\cdot\tau,$$

oder daß E_t sich darstellen läßt durch

$$E_t = c(1533 - t).$$

Unter Zugrundelegung dieser Beziehung ergibt obige Tabelle mittels der Methode der kleinsten Quadrate:

$$c = 12{,}847$$

und

$$E_0 = 19695, \quad E_{100} = 18410, \quad E_{-100} = 20980.$$

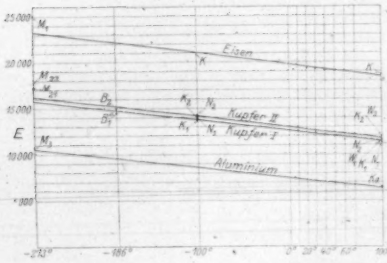


Fig. 2.

In Fig. 2 sind die der Tabelle von Slotte entsprechenden Größen E und die nach der Methode der kleinsten Quadrate sich ergebende Gerade

$$E_0 = 19695, \quad E_{100} = 18410 \,(E_{1533} = 0)$$

dargestellt.

Kupffer[1]) fand für Eisen eine Abnahme von E um 5,5 Proz. bei Erwärmung von 0° bis 100°; für $E_0 = 19695$ ergibt sich somit $E_{100} = 18611$ und $E_{-100} = 20779$ (Punkte K in Fig. 2).

A. Mallock[2]) bestimmte für Eisen den Quotienten $\frac{E_{-273}}{E_0} = 1{,}27$; $E_0 = 19695$ würde somit $E_{-273} = 25012$ (Punkt M_1) ergeben. Die Annahme, daß sich E bis zur Temperatur $-273°$ linear ändert, würde demgegenüber (für $\tau = 1533°$) für den Quotienten $\frac{E_{-273}}{E_0}$ den Wert 1,18 bedingen.

b) Kupfer.

Slotte[3]) fand für den Modul E von „Kupfer I" und „Kupfer II":

Tabelle IV.

$t°$	E Kupfer I	E Kupfer II
10	12507	12931
20	12393	12711
30	12274	12507
40	12099	—
50	11859	12286
60	11576	—
70	—	12065

Bei Kupfer I ist unter den Werten E die Differenz (114) zwischen dem ersten und zweiten nahe gleich der Differenz (119) zwischen dem zweiten und dritten Werte. Aus diesen drei Zahlen für 10°, 20°, 30° ergibt sich bei den gleichen Voraussetzungen wie für Eisen nach der Methode der kleinsten Quadrate für den Schmelzpunkt des Kupfers 1083,6° (vgl. in den Tabellen von Landolt-Börnstein (1923) besonders: 1084,1°; 1082,6°; 1082,8°; 1083°; 1083°!).

Nimmt man als den Schmelzpunkt des Kupfers 1083° an und setzt — in gleicher Weise wie oben —

$$E_t = c\cdot(1083 - t),$$

so ergibt die Rechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate auf Grund der ganzen Tabelle für Kupfer I:

$$c = 11{,}565$$

und

$$E_0 = 12525,$$
$$E_{15} = 12352,$$
$$E_{24} = 12247,$$
$$E_{100} = 11368,$$
$$E_{-100} = 13682 \text{ (Fig. 2!)}.$$

J. R. Benton[1]) bestimmte für Kupfer das Verhältnis $\frac{E_{-186}}{E_{24}}$ gleich 1,180; für $E_{24} = 12247$ ergibt dieser Wert $E_{-186} = 14451$ (Punkt B_1), während unsere Berechnung $E_{-186} = 14676$ ergeben würde, was dem Verhältnis $\frac{E_{-186}}{E_{24}} = 1{,}198$ entspricht.

Für Kupfer fand A. Mallock[2]):

$$\frac{E_{-273}}{E_0} = 1{,}37,$$

d. i. $E_{-273} = 17159$ (Punkt M_{21}) für $E_0 = 12525$; nach den hier gemachten Voraussetzungen wäre $\frac{E_{-273}}{E_0} = 1{,}252$.

1) Siehe Chwolson, Lehrb. d. Phys. I, 1, 1918, 2. Aufl., S. 329.
2) Proc. of the Royal Society **95**. 429ff., 1919.
3) Tab. von Landolt-Börnstein, 1905, S. 44.

1) Phys. Rev. **16, 17**, 20, 1903.
2) l. c.

Wertheim[1]) bestimmte unter anderm für Kupfer:

$$E_{15} = 10519, \quad E_{100} = 9827,$$

d. i. $\frac{E_{100}}{E_{15}} = 0{,}9343$ und somit (für den berechneten Wert $E_{15} = 12352$) $E_{100} = 11539$ (Punkt W_1).

Kupffer[2]) fand für den Modul E von Kupfer eine Abnahme um 8,2 Proz. bei Erwärmung von 0° bis 100°; dies bedingt hier den Wert $E_{100} = 11498$ und dementsprechend $E_{-100} = 13552$ (Punkte K_1).

Chilton Noyes[3]) gibt für den Temperaturkoeffizienten von E für Kupfer den Wert 0,001020 an; diese Zahl würde hier die Werte $E_{100} = 11247$ und $E_{-100} = 13803$ (Punkte N_1) ergeben.

Nach Kupffer wäre also der Temperaturkoeffizient ε von E ($E_t = E_0(1 - \varepsilon t)$) 0,00082, nach Chilton Noyes 0,00102; nach den hier zugrunde gelegten Voraussetzungen würde $\varepsilon = 0{,}000923$ sein müssen (das Mittel aus den beiden vorhergehenden Zahlen).

In gleicher Weise wie für Kupfer I ergab sich die Darstellung für Kupfer II in Fig. 2 (Punkte M_{22}, B_2, W_2, K_2, N_2).

c) Aluminium.

Für dieses Metall endlich bestimmte Slotte[4]):

Tabelle V.

t^0	E
6	7478
11	7330
20	7200
30	7082
40	6974
50	6794
60	6698
70	6606

Auch hier ist es auffallend (vgl. Kupfer I), daß die in der Folge annähernd gleiche Differenzen zeigenden Zahlen 7200, 7082, 6974 in derselben Weise wie bei Kupfer den Schmelzpunkt des Aluminiums — 657° — ergeben. (Vgl. bei Landolt-Börnstein (1923): 658°; 658,5°; 658,7°!).

Unter Zugrundelegung des Schmelzpunktes $\tau = 658°$ wurde, wie für Eisen und Kupfer, für Aluminium erhalten:

$$c = 11{,}287$$

und

$$E_0 = 7427,$$
$$E_{100} = 6298,$$
$$E_{-273} = 10508,$$

ferner — nach Mallock[1]) $\left(\frac{E_{-273}}{E_0} = 1{,}44\right)$ — $E_{-273} = 10695$ (Punkt M_3).

Bei allgemeiner Gültigkeit der Beziehung

$$E_t = E_0 - c \cdot t$$

zwischen dem absoluten Nullpunkt und dem Schmelzpunkt (658°) wäre $\frac{E_{-273}}{E_0} = 1{,}415$, welcher Wert dem Quotienten 1,44 (Mallock) sehr nahe kommt (vgl. Punkt M_3!).

Nach N. Katzenelsohn[2]) beträgt die Änderung des Moduls E bei Aluminium zwischen 20° und 100° im Mittel 15,6 Proz.; für den von Katzenelsohn bestimmten Wert $E_{20} = 7540$ ergibt sich somit $E_{100} = 6364$ (Punkt $K\alpha$). —

Somit liegt wohl der Schluß nahe, daß allgemein bei Eisen, Kupfer und Aluminium der Elastizitätsmodul E linear mit der Temperatur abnimmt und für den Schmelzpunkt den Wert Null erreicht.

Bei anderen Metallen zeigt sich die hier vermutete Regel wesentlich schlechter bestätigt. Es scheint, als ob die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Moduls E über ein großes Temperaturgebiet mit experimentellen und grundsätzlichen Schwierigkeiten behaftet ist, so daß die Beantwortung der schon von Cl. Schäfer (l. c.), Mallock (l. c.) und anderen aufgeworfenen Frage nach Beziehungen zwischen Schmelzpunkt und Elastizitätsmodul, insbesondere die Frage, ob allgemein für die Metalle der Modul E eine lineare Funktion der Temperatur und für den Schmelzpunkt gleich Null ist, erst von sehr sorgfältigen neuen Messungen erwartet werden darf.

Sollte letztere Frage bejaht werden, so würde man stets den Modul E_t eines Metalls etwa durch die Beziehung

$$E_t = E_{t'}(1 - \varepsilon_{t'}(t - t'))$$

darstellen können, wobei der Temperaturkoeffizient $\varepsilon_{t'}$ für die Temperatur t'° C, wenn für den Schmelzpunkt τ der Modul E_τ gleich Null ist, den Wert

$$\varepsilon_{t'} = \frac{1}{\tau - t'}$$

hätte; daß dieser Koeffizient $\varepsilon_{t'}$ in irgendeiner Beziehung zum linearen Ausdehnungskoeffizienten $\beta_{t'}$ des betreffenden Metalls stehen wird,

1) Tab. von Landolt-Börnstein, 1905, S. 44.
2) l. c.
3) Siehe Winkelmann, Handb. d. Phys. I. 1. 1908. S. 565.
4) Tab. von Landolt-Börnstein, 1905, S. 44.

1) l. c.
2) Diss. Berlin 1887. S. 58.

Tabelle VI.

	Schmelzpkt. t^0	ε_{20}	β_{20}	q_{20}	β_{-190}	q_{-190}
Aluminium . .	658	0,001567	0,0000238	65.80	0,00001854	63.53
Antimon . . .	630	1639	1088	150.7	—	—
Blei	327	3257	2756	118.2	270	71.64
Cadmium . . .	321	3322	2879	115.4	—	—
Chrom	1550	00536	0824	79.32	—	—
Eisen	1533	06609	11	60.09	093 (— 180°)	62.77 (— 180°)
Gold	1064	09579	143	66.98	1316	60.65
Iridium	2360	04274	0658	64.95	508	69.05
Kobalt	1490	06803	1234	55.13	—	—
Kupfer	1085	09407	1623	57.96	1428	54.97
Magnesium . .	1240	08197	2209	37.11	159	43.98
Mangan	650	1587	261	60.82	213	55.82
Molybdän . . .	2500	04032	0549	73.45	0416	89.36
Nickel	1452	06983	1262	55.34	1031	59.03
Osmium	2500	04032	07	57.60	—	—
Palladium . . .	1550	06536	1176	55.58	1042	55.12
Platin	1764	05734	09107	62.96	0816	62.68
Rhodium . . .	1970	05128	086	59.63	0485	95.37
Silber	961	1063	1899 (Mittel)	55.96	155	56.00
Tantal	2798	03600	0650	55.38	—	—
Tellur	450	2326	370 (Mittel)	62.85	—	—
Wolfram . . .	2900	03472	0456	76.15	038	74.19
Zink	419	2506	358	70.01	—	—
Zinn	232	4717	2138	220.6	2257 (— 183°)	106.8 (— 183°)

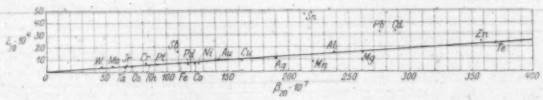


Fig. 3.

ist einleuchtend[1]), zumal, wie bekannt, das Produkt aus dem Ausdehnungskoeffizienten und der absolut gemessenen Schmelztemperatur für viele Stoffe nahezu konstant ist. In diesem Sinne wurden versuchsweise im folgenden für eine größere Anzahl von Metallen je der Quotient $\varepsilon_{20} = \frac{1}{\tau - 20}$, der lineare A.K. β_{20} und das Verhältnis $\frac{\varepsilon_{20}}{\beta_{20}} = q_{20}$, endlich noch das entsprechende Verhältnis $\frac{\varepsilon_{-190}}{\beta_{-190}} = q_{-190}$ zusammengestellt[2]):

Diese Tabelle und die ihr entsprechende Fig. 3 lassen erkennen, daß eine vielleicht einfache Beziehung zwischen ε_t und β_t besteht, wenn auch verschiedene Metalle (*Sb, Sn, Mn, Pb, Cd*) sich anders zu verhalten scheinen wie die übrigen. Die in Fig. 3 gezeichnete Gerade entspricht dem Mittel der Verhältnisse q_{20}, ausgenommen derer für *Sb, Sn, Mn, Pb, Cd*, und es scheint, als ob für die Mehrzahl der Metalle das Verhältnis q_t die gleiche Zahl sein müßte. Auch zeigt das Verhältnis q_{-190} in verschiedenen Fällen (*Al, Fe, Cu, Ni, W*) eine große, in einigen (*Pd, Pt, Ag*) eine geradezu auffallende Annäherung an das Verhältnis q_{20}, so daß die Frage nahe liegt, ob nicht das Verhältnis q_t bei jeder Temperatur eine konstante Zahl ist.

Würzburg, Anfang August 1925.

(Eingegangen 5. August 1925.)

1) Vgl. Cl. Schäfer, l. c., S. 231.

2) Die Werte t, β_{20} und β_{-190} (β_{-191}) sind den Tabellen von Landolt-Börnstein (1923), nur die Größen β_{20} von Antimon, Osmium und Rhodium sind einer Tabelle im Lehrb. d. prakt. Phys. von Kohlrausch (1921) entnommen.

Über den Unterschied zwischen einigen Formen der thermodynamischen Hauptsätze.

Von Witold Jazyna.

Inhaltsübersicht. Es wird an zwei einfachen Beispielen nachgewiesen, welche Rolle die Wahl der Form der thermodynamischen Hauptsätze spielt bei der Lösung der Aufgaben: 1. Verwandlung der Wärme in Arbeit, und 2. Bestimmung der Körperzustände.

Bei der Lösung mancher praktischen sowohl wie auch theoretischen Aufgaben spielt die be-

sondere Form, in der man die thermodynamischen Sätze anwendet, im allgemeinen keine wesentliche Rolle. Der Umstand beeinflußt aber das Resultat nur dann nicht, wenn die verschiedenen Formen des Hauptsatzes im Verhältnisse zu den Bedingungen der Aufgabe vollständig äquivalent sind. Daß dies nicht immer zutrifft, kann man z. B. auf Grund der folgenden äußerst einfachen Betrachtungen erklären.

Dazu muß ich zunächst einige von mir benutzte Begriffe definieren, die nicht zu der gewöhnlichen Terminologie gehören.

Der Gegenstand, der in der gewöhnlichen Terminologie durch die Wörter „die zugeführte Wärmemenge" charakterisiert ist, bleibt in einigen Fällen wenigstens unbestimmt. Mit diesen Worten kann man entweder z. B. die Wärmemengen, die wirklich zugeführt wurden, d. h. nur positive

$$\Delta Q^{(+)} \text{ oder } \int_1^2 \Delta Q^{(+)}$$

oder auch, mit gleichem Recht, die algebraische Summe aller Wärmemengen, d. h.

$$\int_1^2 \Delta Q = \int_1^2 \Delta Q^{(+)} + \int_1^2 \Delta Q^{(-)}$$

bezeichnen, wobei der Index (+) und (−) die positive bzw. negative Wärmemenge bedeutet.

Die beizufügenden Begriffe, z. B. „wirklich", „alle", „im ganzen" usw., die man oft benutzen muß, um Mißverständnisse zu beseitigen, erscheinen mir im allgemeinen zwecklos, da der Begriff „zugeführte Wärme" selbst, streng genommen, wenigstens in einigen Fällen, keinen objektiven Sinn hat.

In der Tat, nehmen wir einen umkehrbaren Kreisprozeß (Fig. 1). Auf dem Wege $1-m-2$

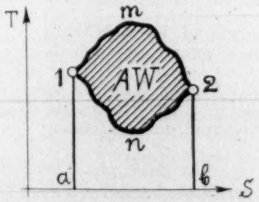


Fig. 1.

nimmt der Körper zuerst von außen die Wärmemenge

$$Q_{1-m-2} = Fl(a-1-m-2-b)$$

auf und danach gibt er auf dem Wege $2-n-1$ die Wärmemenge

$$Q_{1-n-2} = Fl(a-1-n-2-b)$$

nach außen ab.

Die Differenz

$$Q_{1-m-2} - Q_{1-n-2}$$

ist ja auch dem Körper in Form nach außen abgegebener mechanischer Arbeit W entzogen.

Somit bleiben im Anfangs- und Endzustand die Wärmeinhalte, ja auch alle anderen physikalischen Eigenschaften des Körpers unverändert und im ganzen hat es streng genommen keinen Sinn, von der dem Körper zugeführten Wärme zu sprechen.

Im Außenraum dagegen bleiben infolge des Kreisprozesses einige konkrete Veränderungen. Es kann nämlich die mechanische Arbeit W erscheinen und es kann deren äquivalenter Wärmeaufwand $Q_{1-m-2} - Q_{1-n-2}$ stattfinden.

Diesen Aufwand der Wärme, der im allgemeinen nichts anderes als die algebraische Summe der positiven und negativen Wärmemengen ist[1]), und der nur auf Grund der Hauptsätze der Thermodynamik erkennbar ist, nenne ich den thermodyamischen Wärmeaufwand.

Es ist also kein Unterschied zwischen dem thermodynamischen Wärmeaufwand und den Symbolen

$$\Delta Q \text{ und } \int_1^2 \Delta Q,$$

die als analytische Bezeichnungen dieses physikalischen Gegenstandes betrachtet werden können.

Ferner muß man von dem thermodynamischen Wärmeaufwand den oberen und den unteren Wärmeaufwand, d. h. die Summe nur der positiven oder nur der negativen Wärmemengen

$$\int_1^2 \Delta Q^{(+)} \text{ und } \int_1^2 \Delta Q^{(-)} \qquad (1)$$

unterscheiden. Wird z. B. der obere Wärmeaufwand positiv oder negativ, hängt dies nur von der Richtung des Prozesses ab, weil die Vorzeichen der Wärme immer in bezug auf den Körper bestimmt sind. Allerdings bei zwei Integralen (bzw. Summen) (1), die für ein und dieselbe Zustandsänderung berechnet sind, gehört der Begriff „der obere Wärmeaufwand"

1) D. h. die Wärmemenge, die auf der linken Seite der Gleichung des ersten Hauptsatzes steht und nach der rechten Seite dieser Gleichung im allgemeinen sich teils in die innere Energie, teils in die äußere Arbeit verwandelt.

zu demjenigen, dessen absoluter Wert größer ist.

Es ist also klar, was für ein Unterschied zwischen dem oberen und dem unteren Wärmeaufwand in jedem einzelnen Fall besteht, wenn auch die Bezeichnungen dieser Begriffe noch identisch bleiben. Man kann aber auch in allgemeinen analytischen Ausdrücken (I) den Unterschied verdeutlichen, wenn man die Richtung des Prozesses in folgender Weise bezeichnet.

Nennen wir die Zustandsänderung, bei welcher der thermodynamische Wärmeaufwand positiv ist, d. h.

$$\int_1^2 \Delta Q > 0$$

Arbeitsprozeß und bezeichnen wir die Richtung dieser Zustandsänderung mit

$$\oint \left(\text{bzw. mit } \oint \text{ für Kreisprozeß}\right).$$

Den umgekehrten Prozeß, welcher durch die Bedingung

$$\int_1^2 \Delta Q < 0$$

charakterisiert ist, nennen wir Heiz- oder Kälteprozeß und dessen Richtung kann mit dem Symbol $\oint$ $\left(\text{bzw. } \oint \text{ für Kreisprozeß}\right)$ bezeichnet werden[1]).

Dementsprechend erhalten die verschiedenen Wärmeaufwände bei verschiedenen Zustandsänderungen die folgenden Bezeichnungen:

die Wärmeaufwände	bei den Arbeitsprozessen	bei den Heiz- oder Kälteprozessen
thermodynamische	$\oint \Delta Q$, $\oint \Delta Q$	$\oint \Delta Q$, $\oint \Delta Q$
obere	$\oint \Delta Q^{(+)}$, $\oint \Delta Q^{(+)}$	$\oint \Delta Q^{(-)}$, $\oint \Delta Q^{(-)}$
untere	$\oint \Delta Q^{(-)}$, $\oint \Delta Q^{(-)}$	$\oint \Delta Q^{(+)}$, $\oint \Delta Q^{(+)}$

Hier ist notwendig zu betonen, daß die Beziehung

$$\oint \Delta Q = -\oint \Delta Q$$

nur für den thermodynamischen Wärmeaufwand gilt.

Somit ist beim Arbeitsprozeß der obere Wärmeaufwand notwendig positiv, der untere dagegen negativ und beim Heiz- oder Kälteprozeß ist es umgekehrt.

Mit Hilfe dieser Begriffe, die bei jeder Zustandsänderung einen strengen Sinn haben, kann man eine äußerst bequeme und allgemeingültige Begriffbestimmung der Wirkungsgrade der Kreisprozesse ableiten[2]).

Es ist nämlich

1. $\eta_t = \dfrac{\oint \Delta Q}{\oint \Delta Q^{(+)}}$ — der thermische Wirkungsgrad,

2. $\eta_f = \dfrac{\oint \Delta Q^{(+)}}{\oint \Delta Q} = -\dfrac{\oint \Delta Q^{(+)}}{\oint \Delta Q}$ — der Wirkungsgrad der Kälteleistung,

3. $\eta_h = \dfrac{\oint \Delta Q^{(-)}}{\oint \Delta Q} = -\dfrac{\oint \Delta Q^{(-)}}{\oint \Delta Q}$ — der Wirkungsgrad der Heizleistung,

1) Den adiabatischen Prozeß, bei welchem $\Delta Q = 0$ ist, ja auch alle anderen Zustandsänderungen, bei welchen $\int_1^2 \Delta Q = 0$ ist, kann man als „neutrale" bezeichnen. Da bei diesen Prozessen die Gleichung $\int_1^2 \Delta Q^{(+)} = -\int_1^2 \Delta Q^{(-)}$ gilt, so ist es für diese Fälle gleichbedeutend, welches von den Integralen $\int_1^2 \Delta Q^{(+)}$ und $\int_1^2 \Delta Q^{(-)}$ als oberer bzw. unterer Wärmeaufwand betrachtet wird.

2) Zugleich läßt dies auch einen wesentlichen Unterschied zwischen den sogenannten „isodiabatischen" und Carnotschen Kreisprozesse verdeutlichen.

wobei die Zeichen — in den Formeln 2. und 3. stehen, weil die Verhältnisse η_f und η_h in bezug auf den positiven thermodynamischen Wärmeaufwand $\oint \Delta Q = -\oint$ berechnet sein müssen.

Von diesem Gesichtspunkte aus gilt der Satz, daß unter allen Umständen die im ganzen zugeführte Wärmemenge als Arbeitsleistung erscheint, gleichgültig ob dU[1]) dauernd gleich Null ist oder ob nur U_2 gleich U_1 ist, nur dann, wenn man unter den Worten „im ganzen zugeführte Wärmemenge" in Wirklichkeit den thermodynamischen Wärmeaufwand versteht, sonst nicht.

Die später behandelte Aufgabe: „Bei welchen Umständen ist alle dem Körper wirklich zugeführte Wärme (der obere Wärmeaufwand) der äußeren Arbeit äquivalent" kann nur mit Hilfe der differenzialen Form des ersten Hauptsatzes gelöst werden, dagegen erfordert die gleiche Aufgabe mit dem thermodynamischen Wärmeaufwande die Anwendung der Integralform des ersten Hauptsatzes.

Der Umstand, daß für diese beiden Fälle der Verlauf der Zustandsänderung im einzelnen verschieden, und zwar mit der Konstanz im ersten und mit der Änderung der inneren Energie U im zweiten Fall verbunden ist, gibt eine ausführliche Erklärung, warum die Lösung, die man aus der Integralform erhält, als nur im zweiten Fall gültige betrachtet werden kann. Dies erscheint natürlich als eine Folge der Strenge in der Terminologie.

Schließlich sind die „Wärme" und die „Arbeit" auf Grund des ersten Hauptsatzes bei allen Umständen äquivalent; dagegen erscheinen die „Wärmeaufwände" und die „Arbeitsleistungen" in äquivalenten Mengen nur unter einigen speziellen Bedingungen.

Es ist nämlich die Arbeitsleistung äquivalent mit dem thermodynamischen Wärmeaufwand bei irgendwelchem Prozeß, der nur der Bedingung

$$U_2 = U_1$$

unterliegt (also nicht nur beim Kreisprozeß). Dagegen tritt die Äquivalenz der Arbeitsleistung mit dem oberen Wärmeaufwand nur beim isodynamischen Prozeß, d. h. unter der Bedingung

$$dU = 0$$

und nicht beim Kreisprozeß, auf.

Es sei z. B. die folgende Aufgabe zu lösen: Bei welchen Umständen ist alle dem Körper wirklich zugeführte Wärme der äußeren Arbeit äquivalent? Wenn wir zur Lösung dieser Aufgabe zunächst die differenziale Form

$$\Delta Q = dU + A\,\Delta W \qquad (1)$$

des ersten Hauptsatzes nehmen, so erhalten wir als Charakterisierung der Umstände

$$dU = 0$$

und folglich

$$U = \text{const.}$$

Also alle dem Körper wirklich zugeführte Wärme ist beim sogenannten isodynamischen Prozeß der äußeren Arbeit äquivalent (Fig. 2);

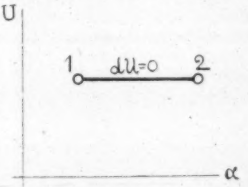


Fig. 2.

und dies ist die einzige richtige Lösung der Aufgabe.

Andere Lösungen, die wir erhalten, wenn wir die endliche Form des ersten Hauptsatzes

$$Q = U_2 - U_1 + A\,W \qquad (2)$$

anwenden, sind ungültig.

Nämlich aus (2) folgt

$$U_2 - U_1 = 0$$

oder

$$U_2 = U_1,$$

die Bedingung, welche nur fordert, daß die Anfangs- und Endzustände auf einer und derselben Linie konstanter innerer Energie

$$U = \text{const.}$$

liegen sollen (Fig. 3). Dies aber bedeutet durchaus nicht, daß zwischen der dem Körper wirklich zugeführten Wärme (dem oberen Wärmeaufwand) und von diesem Körper geleisteten äußeren Arbeit die Äquivalenz notwendig existiert.

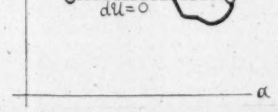


Fig. 3.

1) Wobei U die innere Energie der Körper und bzw. U_1 und U_2 die Werte der inneren Energie im Anfangs- und Endzustande bedeuten.

Ferner kann man die Bedingungen der Aufgabe in solcher Weise verändern, daß nur die endliche Form (2) mit Erfolg anwendbar wird, dagegen die Form (1) zu dem allgemein ungültigen Resultat führt.

Denken wir z. B., daß bei irgendwelchem Prozeß der thermodynamische Wärmeaufwand der äußeren Arbeit äquivalent ist, und die Aufgabe darauf hin gerichtet ist, diesen Prozeß zu bestimmen.

Ohne weiteres ist es klar, daß das Resultat

$$dU = 0$$

(der isodynamische Prozeß), der sich aus der differenzialen Form (1) ergibt, allgemein als ungültig betrachtet werden kann. Im vorliegenden Fall ergibt nur die Anwendung der endlichen Form (2) ein allgemeingültiges Resultat

$$U_2 = U_1.$$

Freilich ist hier die innere Energie U im allgemeinen keine konstante und zwischen den Zuständen 1 und 2 kann U offenbar sich ändern, in solcher Weise aber, daß die beiden Zustände 1 und 2 entweder auf einer und derselben isodynamischen Linie liegen (Fig. 3) oder vollständig zusammenfallen (Fig. 4). Im letzteren

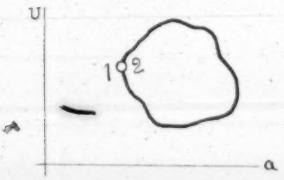


Fig. 4.

Fall stellen die Zustandsänderungen des Körpers einen Kreisprozeß dar, und nur in diesem Fall hat es Sinn, über den Wirkungsgrad der Umsetzungen der Wärme in Arbeit zu sprechen, sonst nicht[1]).

Die Frage, die hier vollständig offen steht, über den Charakter der in beiden Fällen (Fig. 2, 3 u. 4) betrachteten Prozesse, und zwar über die Gestalt der Linie des Prozesses im Ua-Diagramm (wobei a einen entsprechend gewählten Parameter bedeutet) kann näher nur auf Grund einiger beizufügenden charakteristischer Umstände, allgemein aber nicht im Sinne eines isodynamischen Prozesses bzw. einer isodynamischen Linie beantwortet werden.

Nehmen wir auch ein Beispiel mit der Absicht, den Unterschied zwischen der differenzialen und endlichen Form des zweiten Hauptsatzes in bezug auf die Zustandsgleichung der Körper zu erklären.

Eine seit langem bekannte Forderung des zweiten Hauptsatzes in differenzialer Form

$$\Delta Q = T dS$$

besteht darin, daß bei einem umkehrbaren isothermischen Prozeß die elementare Arbeit

$$\Delta W = p dv$$

ein vollständiges Differenzial sein muß. Diese Forderung folgt unmittelbar aus der Gibbsschen Gleichung

$$T dS - dU - A p dv = 0,$$

da, bei $T = \text{const}$, die Arbeit

$$A p dv$$

sich als Summe der zwei vollständigen Differenziale

$$d(ST) + dU$$

darstellen läßt.

Es sei die Zustandsgleichung der Körper von der Form

$$\varphi(v, T, p, \alpha, \beta, \gamma \ldots) = 0, \qquad (3)$$

wobei $v, T, p, \alpha \ldots$ die n-Parameter sind, die den Zustand des Körpers bestimmen. Wenn die Gleichung mehr als drei Parameter enthält, kann die oben erwähnte Forderung des zweiten Hauptsatzes nur von solchen Gleichungen erfüllt werden, die bei $T = \text{const}$ entweder zu dem Zusammenhang

$$p = f(T)$$

führen (in welchem Fall die Isotherme mit der Isobare zusammenfällt, Fig. 5), oder es muß bei $T = \text{const}$ die Beziehung

$$p = \psi(v)$$

auftreten, was überhaupt erfüllt ist, wenn die Gleichung nur drei Parameter enthält, d. h. die Form

$$\varphi(v, T, p) = 0 \qquad (4)$$

hat.

Auf den ersten Blick könnte man schließen, daß somit die dreiparametrige Gleichung (4) an sich mit dem zweiten Hauptsatze überhaupt

1) Diese Betonung scheint uns notwendig, da seit J. Weyrauch (Grundriß der Wärmetheorie I. 119. 1905) bis in die letzte Zeit der Wirkungsgrad einiger Prozesse (z. B. des tierischen Organismus) als der der Kreisprozesse bestimmt ist. Von diesem Gesichtspunkte aus, da z. B. im menschlichen Organismus sogar mit Benutzung der Temperatur von Nasenspitze oder Ohrläppchen als unterer Temperaturgrenze (Weyrauch, a. a. O., S. 120) der höchstmögliche Wirkungsgrad doch viel zu klein ist, um die tatsächliche Arbeitsfähigkeit des Organismus zu erklären, kommt man zum Schluß, daß der zweite Hauptsatz nur eine Systemregel ist, die keine Allgemeingültigkeit besitzt.

Es scheint, daß es zweckmäßiger wäre, den zweiten Hauptsatz als ein allgemeines physikalisches Prinzip, dagegen die oben erwähnten sonstigen Prozesse nicht als Kreisprozesse zu betrachten.

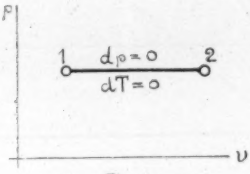


Fig. 5.

nicht im Widerspruch stehen könne[1]), d. h. man könnte eine beliebige Verbindung der drei Parameter als Zustandsgleichung der Körper betrachten.

Das ist aber nicht der Fall, was leicht erklärlich ist, wenn man die oben erwähnte Forderung des zweiten Hauptsatzes in endlicher Form benutzt.

Man erhält dann den bekannten Satz, der auch als Theorem von Moutier[2]) benannt ist, nämlich: Die äußere Arbeit des umkehrbaren isothermischen Kreisprozesses ist gleich Null.

Die Anwendung dieses Satzes in dem betrachteten Fall der drei Parameter führt mit Notwendigkeit zu dem Schlusse, daß nur die Kurven ohne Schlingen, gemeinsame Asymptoten, asymptotischen Punkte usw., z. B. die hyperbolischen Zeunerschen Polytropen

$$p v^n = \text{const} \qquad (n > 0)$$

als Bild der Isotherme (bzw. Adiabate) im vp-Diagramm dienen können; dagegen widerspricht z. B. die Isotherme mit Schlinge (Fig. 6)

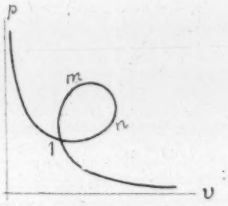


Fig. 6.

formal dem zweiten Hauptsatze, da in diesem Fall die Arbeit des Kreisprozesses $1 - m - n - 1$ von Null verschieden ist.

Also können gewisse dreiparametrige Gleichungen nicht als Zustandsgleichungen betrachtet werden und dies ist eine notwendige Folge nur der endlichen Form des zweiten Hauptsatzes.

Infolgedessen ist im Fall der drei Parameter die Forderung des zweiten Hauptsatzes, daß die elementare Arbeit

$$p\,dv$$

bei $T = \text{const}$ ein vollständiges Differenzial sein muß, keine für den zweiten Hauptsatz selbst charakteristische Forderung und als Formulierung des zweiten Hauptsatzes in diesem Fall keineswegs anwendbar.

Es ist interessant, daß diese Forderung sich in die des ersten Hauptsatzes allein verwandelt, was auch einen gewissen inneren Zusammenhang der beiden Hauptsätze bestätigt.

In der Tat ist für drei Parameter, bei gegebener Temperatur $T = T_1 = \text{const}$, der isothermische Prozeß physikalisch vollständig bestimmt. Also ist auch die Wärmemenge Q_T eine Zustandsfunktion und somit

$$AQ = dQ_T$$

ein vollständiges Differenzial.

Hiermit ist auf Grund des ersten Hauptsatzes in der Form (1)

$$A\,p\,dv = dQ_T - dU$$

oder

$$A\,p\,dv = d\,(Q_T - U),$$

d. h. die elementare isothermische Arbeit ist ein vollständiges Differenzial nur als Folge des ersten Hauptsatzes allein. Da wir bei $T = \text{const}$ aus (4) im allgemeinen eine Beziehung

$$p = \psi\,(v)$$

zwischen den Parametern v und p erhalten, so erfüllt die dreiparametrige Form (4) der Zustandsgleichung die oben erwähnte Forderung immer von sich selbst. Man kann deshalb behaupten, daß diese Form der Zustandsgleichung a priori nur mit dem ersten Hauptsatze in der Form (1) immer verträglich ist.

Endlich kann man auch behaupten, daß die Konkavität der Isotherme im vp-Diagramm mit der allgemeinsten Form des ersten Hauptsatzes wenigstens in einigen Fällen formal nicht verträglich ist. In der Tat ist es eine notwendige Folge des ersten Hauptsatzes, als allgemeinen physikalischen Prinzips, daß die innere Energie U bei jeder Wahl der Parameter, falls sie nur als unabhängige betrachtet werden kann, eine eindeutige Zustandsfunktion sein muß. Nehmen wir nun die drei Punkte 1, 2, 3 auf dem konkaven Teil der van der Waalsschen Isotherme $a - b$ (Fig. 7). Für die betrachteten Systeme hat die innere Energie U die folgende Form

$$U = F\,(T) + \psi\,(v), \qquad (5)$$

wobei

$$\psi\,(v) = \text{const} - \frac{a}{v^3}$$

[1]) Vgl. N. I. Koltschin, Zeitschr. f. Phys. **31**, 454. 1925.

[2]) J. Moutier, La thermdyn. et ses principales applications, p. 345. Paris 1885.

eine monotone Funktion des Volumens v ist, die mit zunehmendem Volumen immer zunimmt.

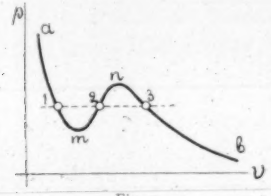


Fig. 7.

Da bei dem theoretischen (homogenen) Verhalten des Körpers, d. h. beim Verlauf des Prozesses nach Linie $1-m-2-n-3$ (Fig. 7) man die beliebigen nach Willkür gewählten Paare der Parameter, z. B. v, T oder p, T als unabhängige betrachten kann, und bei $T = \text{const}$ in der Gleichung (5) auch das erste Glied $F(T)$ const ist, so müssen die Punkte 1, 2 und 3 zusammenfallen, um der Eindeutigkeit der inneren Energie, als Funktion der Parameter p und T

$$U = F(p, T)$$

zu genügen. Dann verschwindet die Konkavität, und die Isotherme im vp-Diagramm ist durch eine Kurve, der ein eindeutiger Zusammenhang

$$v = f(p)$$

entspricht, darstellbar.

Oder man kann auch, von der Homogenität absehend, das wirkliche Verhalten des Körpers in Betracht ziehen. Dann muß man aber schließen, daß, damit der Körper in den Zuständen 1 und 2 (Fig. 8) die verschiedenen Werte der inneren Energie besitzen kann, die Parameter p und T nicht unabhängig voneinander sein dürfen, d. h. es muß der Zusammenhang

$$p = f(T)$$

bestehen, und somit muß der konkave Teil $1-m-n-2$ (Fig. 7) durch die wagrechte Gerade $1-2$ ersetzt werden. Schließlich ist in beiden Fällen die Konkavität mit der allgemeinsten Form des ersten Hauptsatzes unverträglich[1]).

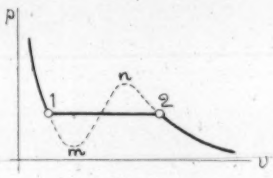


Fig. 8.

Diese elementaren Betrachtungen, die nur als die Stellung und nicht als eine erschöpfende Behandlung dieses wichtigen Problems mitgeteilt sind, lassen bereits erkennen, daß die Wahl der entsprechenden Form der thermodynamischen Hauptsätze eine äußerst wesentliche Rolle spielt und in manchen Fällen durch die latenten Bedingungen der Aufgabe eindeutig bestimmt werden kann.

1) Die Unverträglichkeit der Konkavität der Isotherme für existenzfähige Zustände des homogenen Körpers mit dem zweiten Hauptsatze kann man im allgemeinen nicht formal, sondern nur in Verbindung mit der physikalischen Realität, und zwar mit der sogenannten „Existenzbedingung"

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T < 0$$

erkennen (vgl. Zeitschr. f. Phys. **25**, 133; **27**, 254; **30**, 372 u. 376, 1924). Wir erhalten nämlich, daß für existenzfähige Zustände des homogenen Körpers notwendig

$$C_p - C_v \geq 0$$

sein muß (vgl. M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, S. 134, 2. Aufl.), dagegen fordert die Konkavität

$$C_p - C_v < 0,$$

da auf dem konkaven Teil $m-n$ (Fig. 6)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T > 0,$$

d. h. die Existenzbedingung selbst nicht erfüllt ist. Diese Zustände als physikalische Zustände sind also unmöglich.

Petersburg (Leningrad), 8. Mai 1925.

(Eingegangen 4. Juni 1925.)

BESPRECHUNGEN.

K. E. Müller, Der Quecksilberdampfgleichrichter. Erster Band: Theoretische Grundlagen. gr. 8°. X u. 217 S. mit 49 Abbildungen. Berlin, Jul. Springer. 1925. Geh. M. 15.—.

Der vorliegende erste Band des zweibändig angelegten Werkes befaßt sich nach einer Einleitung über die Lichtbogenvorgänge mit elektrotechnischen Rechnungen über die Strom- und Spannungsverhältnisse. Ein zweiter, erst angekündigter Band soll die Konstruktion und den Betrieb zum Gegenstande haben.

Es ist stets ein gewagtes Unternehmen in einem noch ungeklärten Gebiete, das durch Untersuchungen verschiedener Industrien und Institute in rascher Entwicklung begriffen ist, einen zusammenfassenden Bericht herauszugeben, in welchem man sich als Verfasser ausschließlich auf die Arbeiten anderer stützen muß. Dieser Umstand wird der physikalischen Einleitung über die Lichtbogenvorgänge zum Verhängnis. Die Dar-

stellung, welche der Verfasser davon gibt, ist im wesentlichen ein Resumé einiger Arbeiten von Günther-Schulze, die ihr Autor inzwischen zum Teil selber revidiert hat[1]). Beispielsweise wird der Kathodenfall des Quecksilberlichtbogens nach Messungen von Stark zu etwa 5 Volt angenommen, während nach neueren Arbeiten von Langmuir[2]) als sicher angesehen werden muß, daß mit der üblichen Sondenmethode der Kathodenfall um einige Volt zu klein, der Anodenfall um einige Volt zu groß gemessen werden. Einer Energiebilanz der Vorgänge an der Kathode, welche diesen Tatsachen nicht Rechnung trägt, fehlt daher die experimentelle Grundlage. Aus demselben Sachverhalt erscheinen Schlüsse über das Verhältnis von Ionen- und Elektronenstrom an der Kathodenoberfläche als fragwürdig. Aus der Erwärmung der Wand soll die Temperatur des Quecksilberdampfes in der positiven Säule des Lichtbogens ermittelt werden und Günther-Schulze gelangt auf diesem Weg zu Gastemperaturen von 1000—10000°. Dabei bleibt aber unberücksichtigt, daß die an den Wandungen frei werdende Wärme sich auf die Rekombination positiver Ionen zurückführen läßt. Das Anodenlicht setzt mit Vorliebe an Hohlräumen der Elektrode an. Die von Günther-Schulze dafür gegebene Erklärung mit Hilfe der Resonanzstrahlung ist ebenfalls von Langmuir angefochten. Als einzige Ursache von Rückzündungen, den heute noch wichtigsten Störungen im Gleichrichterbetrieb, wird auf den Anoden kondensierendes Quecksilber in Betracht gezogen. Bedeutsamere Kausalreihen bleiben unerwähnt[3]). So sind der größere Teil der von Müller angenommenen physikalischen Tatsachen durch Untersuchungen der letzten Zeit bereits überholt oder in Frage gestellt.

Was die elektrotechnischen Rechnungen angeht, die den größten Raum des Buches einnehmen, so kennzeichnet der Verfasser selbst im Vorworte, welche Art der Darstellung er gewählt hat: „Die allgemeine Tendenz der Darstellung ist die, der analytischen Methode den Vorzug zu geben und geometrisch anschauliche Methoden grundsätzlich zu vermeiden," und weiter: „Der Grund dieser Tendenz liegt lediglich darin, daß die geometrischen Methoden, welche von der gewöhnlichen Theorie der Wechselströme herstammen, bei den quasi stationären Vorgängen im Gleichrichter nichts mehr zu suchen haben. Versuche, hier versöhnend zu wirken, haben zum Teil zu solchen Begriffsverwirrungen geführt, daß es höchste Zeit wird, hier ein Veto einzulegen."

Es spricht daraus die verdienstvolle Absicht, mit Vorstellungen aufräumen zu wollen, welche wohl mehrmals Entwicklungen gehemmt haben und die keinen Verlust bedeuten, wenn man sie auch endgültig aufgibt. Man kann z. B. heute noch der Ansicht begegnen, die einzelnen Harmonischen eines nach Fourier zerlegten periodischen Stromverlaufs zirkulierten als selbständige Teilströme im Leitersystem. Man sieht dabei in der harmonischen Analyse, welche die Grundlage für die Vektordiagramme der Wechselstromtechnik abgibt, mehr als eine bloß mathematische Zerlegung, die ihre Berechtigung einbüßt, sobald es sich um nicht stationäre Vorgänge handelt, wie beim Gleichrichter, oder sobald nicht lineare Gleichungen maßgebend werden, wie bei der Drosselspule mit Eisenkern. Insofern kann man den Einsprüchen von Müller nur beipflichten. Aber es mutet als zu weitgehend an, wenn für die Elektrotechnik Ursprung und Anwendung anschaulich geometrischer Methoden auf die gewöhnliche Wechselstromtechnik beschränkt werden sollen. Unter den verschiedenen Bestandstücken seines geistigen Rüstzeuges wird der Techniker auf anschauliche Überlegungsweisen und geometrische Methoden am allerwenigsten verzichten wollen. Sie entsprechen seinen stets an erster Stelle sich meldenden Interessen für das Qualitative einer Erscheinung, für die kausale Abhängigkeit oder funktionale Verknüpfung verschiedener Größen weit besser, als das abstrakt-logische Denken des reinen Mathematikers. Aber selbstverständlich ist, daß für jedes Problem die ihm angemessenen Mittel der Anschauung gesucht werden müssen und daß es nicht geht, zum Beispiel die Vektordarstellung von Wechselströmen in gedankenloser Weise auf die quasi stationären Vorgänge des Gleichrichterbetriebes übertragen zu wollen.

Die Berechnung der Strom- und Spannungsverhältnisse einer Gleichrichteranlage reduziert sich auf das mathematische Problem der Lösung eines Systemes transzendenter Gleichungen. Eine Lösung in Form diskutierbarer, analytischer Ausdrücke ist bis jetzt nicht gelungen. Aber es sind zwei grundsätzlich verschiedene Wege vorgeschlagen worden, um trotz dieser Sachlage brauchbare Methoden der Vorausberechnung zu gewinnen. Der erste Weg begnügt sich mit der numerischen, aber beliebig genauen Berechnung des Einzelfalles einer Belastung durch Lösung des Systemes transzendenter Gleichungen, sei es mit Hilfe der Regula falsi[1]), sei es durch geeignete graphische Methoden. Aber das liefert nie, was der Ingenieur braucht: bequem diskutierbare, geschlossene Ausdrücke, welche mit genügender Annäherung die Abhängigkeit der Gleichspannung, der Ströme, der Transformatorscheinleistungen, des Leistungsfaktors im speisenden Netz und des Wirkungsgrades von der Belastung darstellen, und welche erlauben, die Vor- und Nachteile verschiedener Schaltungen und die Einflüsse von Reaktanzen und Ohmschen Widerständen in übersichtlicher Weise abzuwägen. Aussichtsreicher ist der zweite Weg: Einführen von Vernachlässigungen, die das Problem derart vereinfachen, daß seine analytische Lösung möglich wird. Aber da kommt nun alles darauf an, vereinfachende Annahmen zu treffen, die doch eine genügende Näherung an die praktischen Verhältnisse darstellen.

Der Verfasser rekapituliert fremde Arbeiten oder liefert eigene Rechnungen sowohl der ersten, wie der zweiten Art. Die wichtigste vereinfachende Annahme, die er bei allen Rechnungen trifft, welche zu diskutierbaren, analytischen Ausdrücken führen, ist die Vernachlässigung der Überlappungszeit aufeinanderfolgender Anodenströme. Damit entgehen ihm aber der Hauptanteil der mit der Belastung wachsenden Spannungsabfälle, also die Stromspannungscharakteristiken der Anlage. Ferner entgehen ihm die Einsicht in die Verhältnisse bei großen Belastungen bis in die Gegend des Kurzschlusses und endlich der für Gleichrichteranlagen gegenüber allen andern bisher vorkommenden Wechselstromverbrauchern durchaus abweichende und eigenartige Einfluß des speisenden Netzes auf die Strom- und Spannungsverhältnisse im Verbraucher. Für alle die an Zahl nicht geringen Fälle, wo mit genügender Genauigkeit die Welligkeit des Gleichstromes vernachlässigt werden darf, ist An-

1) Zeitschrift für Physik **31**, 509, 1925.
2) Gen. Electr. Rev. **27**, Hefte 7, 8, 9, 11, 12, 1924.
3) Dällenbach, Gerecke, Stoll, Vorgänge an negativ geladenen Sonden und an Teilchen, die in Gasentladungen suspendiert sind. Phys. Zeitschr. **26**, 10, 1925.

1) Gottfried Keller, Untersuchungen an Quecksilberdampfgleichrichtern. Diss. Zürich 1918.

fangs dieses Jahres eine Abhandlung[1]) erschienen mit eingehender Würdigung speziell der drei hervorgehobenen, für Großgleichrichteranlagen praktisch wichtigen Punkte. Die Rechnungen sind dort bis zur direkten Anwendbarkeit durchgeführt und zum Teil durch Versuche belegt. Erreicht die Ungleichheit beträchtliche Werte, wie zum Beispiel dann, wenn parallel zum Gleichrichter eine Akkumulatorenbatterie oder Gleichstrommaschine großer Leitung sich befinden, so müssen die Betrachtungen ergänzt und verschärft werden. Wertvolle Vorarbeit dafür ist bereits geleistet[2]).

Im Buche von Müller fehlen Beispiele und Messungen. Einige Fehler in Überlegungen und Rechnungen, auf die ich zum Teil durch andere[3]) aufmerksam geworden bin, hätten sich durch rechnerische oder experimentelle Kontrollen vermeiden lassen.

In Formel (133) kann das Argument $\xi + \varepsilon$ nicht zutreffen, denn die Winkelvariable ξ, im wesentlichen gleich $p\omega t$ ist bezogen auf das p-fache der Grundfrequenz ω, während der Phasenwinkel ε durch (129) $\operatorname{tg}\varepsilon = \frac{R}{\omega L}$, für die Grundfrequenz ω selber definiert ist. In der Tat steckt in der auf (133) folgenden Ableitung auf den Seiten 114 und 115 ein Rechenfehler. Denn bildet man nach den dort angegebenen Ausdrücken für b_1 und c_1 den Quotienten $\frac{c_1}{b_1}$, so folgt dafür $\frac{1}{p}\operatorname{tg}\varepsilon$ und nicht $\operatorname{tg}\varepsilon$, wie der Verfasser annimmt. Weitere auf (133) abstellende Entwicklungen bedürfen also der Korrektur.

Die praktische Bedeutung der Seite 91 skizzierten Schaltung ist nicht einzusehen: Drei unverkettete Einphasentransformatoren, beidseitig in Stern, primär ohne Nulleiter. Primärseitig ist also die Summe der Ströme Null, sekundär aber gleich dem Gleichstrome. Die Eisenkerne würden folglich durch Ströme derselben Größenordnung wie der Belastungsstrom magnetisiert. Da dürften sich wohl am ehesten eisenlose Transformatoren empfehlen. Ein Versuch könnte über die Spannungsfälle und Überlappungszeiten belehren, die bei solcher Schaltung auftreten müssen.

In Formel (136) und den davon abhängenden ist der Faktor $\sin\frac{\pi}{p}$ im Nenner zu streichen.

Der Faktor C_p für die primäre Scheinleistung bei Dreieckschaltung beträgt im Falle des Sechsphasengleichrichters nicht $\frac{\pi}{3} = 1{,}05$, wie in Tabelle S. 205 angegeben, sondern $\frac{\pi}{\sqrt{6}} = 1{,}28$. Dem Verfasser ist der im Dreieck zirkulierende und die Scheinleistung vergrößernde Ausgleichstrom entgangen. Für den Dreiphasengleichrichter, Tabelle Seite 204, wird dasselbe Versehen unterlaufen sein.

An verschiedenen Stellen stimmen Formelrückverweise nicht überein mit der fortlaufenden Numerierung.

Dem Buche ist ein ausführliches Literaturverzeichnis beigegeben. Die in der vorliegenden Besprechung zitierten Arbeiten fehlen darin, scheinen mir aber eine zur Beurteilung des Gegenstandes notwendige Ergänzung darzustellen. In der jetzigen Gestalt wird das Buch weder einer besseren theoretischen Durchdringung des neuen Gebietes, noch den einschlägigen Bedürfnissen der Praxis dienen können. Dällenbach, Zürich.

1) Dällenbach u. Gerecke, Die Strom- und Spannungsverhältnisse der Großgleichrichter. Arch. f. Elektrot. 14, 171, 1924. Vgl. auch: Schenkel, Siemenszeitschrift 5, Hefte 1 u. 2, 1925.

2) Demontvignier, Revue Générale d'Electricité 15, 493, 1924; 16, 506, 1924.

3) Insbesondere durch Herrn Gerecke und brieflich durch Herrn Müller selbst.

G. Jacoby, Allgemeine Ontologie der Wirklichkeit. I. Band. Verlag M. Niemeyer, Halle. Brosch. M. 11.—, geb. M. 13.50.

Die Fachphilosophie ist seit etwa 30 Jahren, vornehmlich seit Meinongs und Husserls Arbeiten, mit der Aufgabe beschäftigt, einen grundlegenden Irrtum richtig zu stellen: das ist die vermeintliche Bindung der Erkenntnisgegenstände an den Vorgang des Erkennens. Diese Bindung beherrscht die gesamte sog. „erkenntnistheoretische" Diskussion seit der klassischen Epoche, vornehmlich seit Kant. Sie hat einerseits zur Auflösung alles Logischen in Psychologisches, andererseits zur radikalen Ablehnung aller realistischen Wirklichkeitsauffassung geführt. Der Verfasser des vorliegenden Werkes unternimmt es nun, auf breitester Basis eine „Ontologie" wieder in ihre Rechte einzusetzen. Er versteht darunter „die Untersuchung des Bedeutungsgehaltes des Begriffs Wirklichkeit" als solchen, unabhängig von dem Prozeß der Erkenntnis dieser Wirklichkeit und unabhängig auch von der Frage der näheren Beschaffenheit dieser Wirklichkeit. Hierdurch grenzt er seine Aufgabe einerseits gegen die Erkenntnistheorie, andererseits gegen die Metaphysik ab. Seinen Ausgangspunkt nimmt er von der von ihm sogenannten „immanenzontologischen Auffassung". Das ist im wesentlichen die allen Physikern wohlbekannte Lehre Machs: Das, was wir Ding nennen, sei im Grunde nur eine Summe von artverschiedenen immanenten Beständen (Empfindungen usw.), die in einem bestimmten Abhängigkeitsverhältnis stehen, wobei freilich total unerklärt bleibt, woher dieses Abhängigkeitsverhältnis kommt (S. 95). Er unterscheidet ferner sorgfältig zwischen dem „deutungslos Gegebenen" der Empfindung und der „deutungserfüllten Wahrnehmung" und erörtert von hier aus zunächst ausführlich das Problem des Raumes (Sichtraum, Tastraum, dreidimensionaler Raum usw.). Ein wichtiges Ergebnis der genaueren Untersuchung der Struktur der immanenten Außenwirklichkeit ist dies, daß „die Ontologie der Sichtwirklichkeit im Grunde die Ontologie einer erschauten Wirklichkeit von Tastbeständen ist, das Auge tastet dem Tastsinn sozusagen voraus" (S. 137). Dies Ergebnis ist vom Standpunkte der Physik besonders bemerkenswert, weil es (S. 140) unsere Unfähigkeit erklärt, uns in der deutungserfüllten Sichtwelt die physikalische Natur des Lichtes, wie der elektromagnetischen Wellen überhaupt, anschaulich vorzustellen. Ähnliches findet der Verf. für die „Kräfte", die „potentielle Energie" u. a. Die immanenzontologische Auffassung zeigt weiter eine doppelte Art der Verknüpfung ihrer Teile. Als simultan aufgefaßte Bestände werden dieselben bloß einfach zusammenaddiert, als sukzessiv aufgefaßte dagegen im Kausalverhältnis gedacht. (Diese scharfe Gegensätzlichkeit erscheint dem Ref. anzweifelbar.) Im folgenden Abschnitt wendet sich der Verf. dann zur immanenzontologischen Untersuchung der Struktur des Bewußtseins. Hier wird für spätere Erörterungen besonders wichtig die Feststellung, daß dem Ichbegriff jene logische „Identität" zukomme, die auch dem Begriff einer historischen Persönlichkeit zukomme und die in gewissem Sinne verwandt ist mit der außerzeitlichen und außerräumlichen Identität einer rein logischen Wahrheit, wie z. B. eines Lehrsatzes mit sich selbst (S. 175).

Die weiteren Untersuchungen über die „Erlebniseinheit" des Bewußtseins, über seinen Simultan- und Sukzessivschnitt, über das Unbemerkte u. a. mögen hier übergangen werden. Das Gesamtergebnis ist, daß für die Ontologie des Bewußtseins drei verschiedene Systemcharaktere in Frage kommen: die Erlebniseinheit, die psychische Kausalität (gemeint sind z. B. die Assoziationsgesetze) und die Außenkausalität. Die bisherigen Versuche, diese Bewußtseinswirklichkeit und die Außenwirklichkeit einander anzugleichen, werden abgelehnt, weil sie den grundverschiedenen Systemcharakteren beider Arten von Wirklichkeit nicht gerecht werden (S. 240). Im dem nun folgenden Kapitel entwickelt der Verf. den Tatbestand der „Überschneidung" des Bewußtseins mit der „Außenwirklichkeit". Es zeigt sich, daß es einen gewissen Teil von Wirklichkeitsbeständen gibt, der beiden gemeinsam ist, daß es aber darüber hinaus „diesseits" auch rein Bewußtseinswirkliches und „jenseits" rein Außenwirkliches gibt. Dabei gilt jedoch, daß innerhalb des Überschneidungsgebietes die Systematik der Außenwirklichkeit dominiert. Die Eigenartigkeit der hier obwaltenden Verhältnisse erläutert der Verf. sehr geschickt durch die Fiktion, daß das Bewußtsein einmal nicht einerseits von sich selbst, andererseits von den ihm zugrunde liegenden Gehirnvorgängen spräche, sondern nur entweder von diesen letzteren oder nur von sich selber. In beiden Fällen käme dann die „Überschneidungsstruktur" in Fortfall (S. 303). Das wichtigste Kapitel ist das nächste, in welchem auf Grund einer Untersuchung des psychophysischen Problems gezeigt wird, daß dieses, mag man sich auf den Standpunkt des Parallelismus oder der Wechselwirkungslehre stellen, sich mit der vorher dargelegten Immanenzontologie keinesfalls verträgt, daß dagegen alle Widersprüche verschwinden, wenn man annimmt, daß die von uns wahrgenommenen Bestände nicht die außenwirklichen Bestände selber sind, sondern diese nur bedeuten. In diesem, aber auch nur in diesem Falle sind sowohl die formalen wie die materialen Voraussetzungen für das psychophysische Problem ontologisch gegeben (S. 389). Die Immanenzontologie, die für die Praxis brauchbar und auch nur für diese bestimmt ist, geht an dieser Schwierigkeit als Theorie unrettbar zugrunde. Im letzten Kapitel entwickelt dann der Verf. die „logischen Grundlagen der Transzendenzontologie" (in der üblichen Terminologie: einen kritischen Realismus), von denen für den Physiker besonders interessant die Abschnitte über die „Existentialurteile" und „Realurteile", über die „Zeitlosigkeit und Ewigkeit der Begriffe" und über das Verhältnis der Gegenstände zu ihren Begriffen sind. Das Ergebnis ist, in der Sprechweise der mittelalterlichen Philosophie ausgedrückt: Die Universalia sind logisch ante res, ontologisch in rebus und psychologisch post res (S. 525). Von prinzipieller Bedeutung ist weiter der Abschnitt über die „gnoseologische Relation", worunter der Verf. den Satz versteht, daß „alles, was es gibt, in unserer gnoseologischen Reichweite, d. i. im Gebietsumfang aller derjenigen Bestände liegt, die das Bewußtsein *meinend* erfaßt". Der sog. Satz des Bewußtseins (die dem erkenntnistheoretischen „Idealismus" zugrundeliegende Voraussetzung), wird hier als eine Verwechslung der gnoseologischen Reichweite mit dem ontologischen Bezirke des Bewußtseins erkannt (S. 530), aber auf der anderen Seite auch gezeigt, daß die Grenzen der ersteren (also des „Gemeinten") keineswegs mit den Grenzen des Erkennbaren zusammenfallen. Diese letzteren liegen vielmehr zwischen dem im ontologischen Sinne Bewußten und dem, was „gemeint" werden kann. Den Schluß bildet eine eingehende Untersuchung des Begriffs der Wahrheit.

Das Buch gehört zum schweren philosophischen Geschütz, und es wird vermutlich unter den Physikern nicht viele Leser finden, zumal es in seiner ganzen Anlage außerordentlich breit ist. Vieles hätte nach Ansicht des Ref. auch kürzer dargelegt werden können. Trotzdem möchte er behaupten, daß sich die Mühe, die das Durchstudieren kostet, für diejenigen lohnen wird, die tiefer in die philosophischen Probleme der Gegenwart eindringen wollen. Leider wird durch die ausgedehnte Einführung neuer Kunstausdrücke die Lektüre nicht gerade erleichtert. Aber vielleicht ist es unvermeidlich, daß ein neuer Zweig der Philosophie, als welcher die „Ontologie" doch auftritt, sich auch eine eigene Sprache erst schafft. Wörter wie „Elektrizitätswahrnehmungswirklichkeitsraum" u. dgl. sollten freilich m. E. auch dann vermeidbar sein.

Bavink-Bielefeld.

M. Robitzsch, Die Beobachtungsmethoden des modernen Meteorologen. 8°. 125 S. Mit 25 Abb. Berlin, Gebr. Borntträger. 1925. M. 6.75.

Keine Instrumentenbeschreibung oder Beobachtungsanweisung — dahingehende Vorkenntnisse werden vorausgesetzt —, sondern eine Wiedergabe von Erfahrungen und Überlegungen, die der Verfasser während seiner langen Tätigkeit im Fach gesammelt hat. Gewicht wird auf eine strengere physikalische Fassung der Fragen gelegt, es werden vor allem die Fehlerquellen besprochen und, was recht brauchbar und erwünscht ist, in ihrer Wirkung meist zahlenmäßig belegt. Der Kreis der „Beobachtungsmethoden" ist dabei ziemlich weit gezogen: dies zeigen z. B. die Bemerkungen über die synoptischen Karten des Luftdrucks oder der „potentiellen" Temperatur, oder die ebenfalls im 7. Kapitel enthaltenen über die Verwertbarkeit periodischer Erscheinungen zum Nachweis von Zusammenhängen, die Ausführungen über graphische Bearbeitung meteorologischer Fragen und Verwendung von Nomogrammen.

Die Haupteinteilung ist durch die verschiedenen meteorologischen Elemente gegeben: Kapitel 1 Luftdruck: sehr ausführlich die Korrekturen und Fehler von Quecksilber- und Aneroidbarometern — das von Bjerknes vorgeschlagene dem absoluten angepaßte Maßsystem hätte allerdings vielleicht breiter als in einer Fußnote bemerkt werden können; 2. Lufttemperatur: hier ist allerdings die Ableitung des günstigsten Dickenverhältnisses der Komponenten von Bimetallthermometern unbrauchbar, da der wichtigste Einfluß, der des Elastizitätskoeffizienten, gar nicht erwähnt ist; 3. Luftfeuchtigkeit, wobei insbesondere der Schwierigkeiten bei Temperaturen unter 0° gedacht ist; 4. Luftströmungen, neben Windmeßgeräten verschiedener Art vor allem die Methode der Anvisierung von „Pilotballonen"; 5. Bewölkung; Sonnenschein, Strahlung — vor allem die Schwierigkeit der Bewölkungsschätzung; 6. Niederschlag und Luftelektrizität — in diesem kurzen Abschnitt wird auf die gewaltige Erweiterung des Forschungsgebietes der Luftelektrizität durch die Entwicklung der drahtlosen Telegraphie hingewiesen.

Daß es manche Einzelheit gibt, mit der man sich nicht einverstanden erklären kann, hängt damit zusammen, daß der Inhalt des Buches nicht aus anderen zusammengetragen ist, sondern die Gedanken eines einzelnen Arbeiters darstellt; darin liegt aber gerade sein Wert, denn es überliefert manches, das sich wohl jeder mehr oder weniger selbst zurechtlegt, aber kaum anderen mitteilt. Es wird dem Meteorologen manche Anregung geben wie auch dem Fernerstehenden in

vielen Fällen nützlich sein: jenen weist es auf eine mehr physikalische Einstellung, auf vertieftes Studium der Einzelerscheinungen an Stelle rein schematischer Bearbeitung hin, diesem kann es nützliche Fingerzeige geben, wenn er irgendein meteorologisches Instrument gebrauchen will, insbesondere aber, wenn er zu Registrierungen greifen will, in denen gerade die Meteorologie über langjährige vielfache Erfahrungen verfügt.

Wilhelm Schmidt.

Kultur der Gegenwart. III. Abtlg., 1. Band: Physik. Zweite, neubearbeitete und erweiterte Auflage, unter Redaktion von E. Lecher. 849 S. mit 116 Abb. im Text. Leipzig, B. G. Teubner. 1925. Geh. M. 34.—, geb. M. 36.—.

Soweit sich die schwierige Aufgabe einer leichtverständlichen und doch nicht oberflächlichen Darstellung des Gesamtgebietes der Physik überhaupt lösen läßt, ist die Lösung vor 11 Jahren Warburg und seinen Mitarbeitern so gut gelungen, daß es sich in der nun vorliegenden zweiten Auflage in der Hauptsache nur darum handeln konnte, die Vorzüge des damals geschaffenen Werkes zu erhalten und seinen Inhalt dem heutigen Stand der Forschung anzupassen, ohne den Umfang allzusehr anschwellen zu lassen. Zum größten Teil haben sich dieselben Mitarbeiter wiederum beteiligt, zum Teil sind in dankenswerter Weise geeignete Kräfte in die durch den Tod gerissenen Lücken getreten. So haben nun Hettner die Wärmestrahlung (Rubens), Przibram die experimentelle Atomistik (Dorn), St. Meyer u. Schweidler die Radioaktivität (Elster u. Geitel), Mache die Erhaltung der Energie und Vermehrung der Entropie (Hasenöhrl) und Dieckmann die drahtlose Telegraphie (Braun) bearbeitet. Neu hinzugekommen ist ein Abschnitt von Kramers über die Quantentheorie des Atoms; an dem Abschnitt über geometrische Optik (Lummer) hat sich v. Rohr beteiligt. Eine gewisse Heterogenität des Inhalts ist bei Beteiligung Vieler natürlich nicht zu vermeiden und bringt sogar mit den verschiedenen Standpunkten der Betrachtungsweise manche Vorteile gerade hier, wo die Physik als ein Glied der wissenschaftlichen Kultur unserer Zeit geschildert werden soll. Als Musterbeispiel einer zweckentsprechenden Darstellung könnte man etwa den Beitrag von Wiener über die Entwicklung der Wellenlehre des Lichtes nennen, etwas zu schwierig und speziell für den hier in Betracht kommenden Leserkreis ist vielleicht die Mechanik von Wiechert. Fast überall ist der Inhalt den heutigen Kenntnissen ohne eine Überlastung mit Einzelheiten angepaßt. Fast überall; denn z. B. das Kapitel über das elektrische Leitungsvermögen (Starke) ist zum großen Teil recht dürftig ausgefallen und könnte abzüglich einiger kurzer Einschaltungen vor etwa 15 Jahren ebensogut geschrieben sein wie heute. Vermissen werden viele Leser eine Darstellung der neuesten so schönen und aktuellen Fortschritte auf hydrodynamischem und aerodynamischem Gebiet, das vor allem zur Aufnahme in die nächste Auflage empfohlen sei. Die äußere Ausstattung des Werkes ist mustergültig und wird überall unserem Buchgewerbe zur Ehre gereichen.

R. Seeliger.

Berichtigung.

In dem Bericht von L. Schiller „Das Turbulenzproblem und verwandte Fragen" in Nr. 16 dieses Jahrganges setze auf S. 579, 2. Spalte, statt der Tabelle und des ihr folgenden Absatzes:

Tabelle I.

	Max	Min
Rohr I.		
$a = 0{,}1408$ cm	1380	1733
	1340	1613
	1300	1597
	1253	1865
	1224	
	1192	
Rohr II.		
$a = 0{,}2024$ cm	1203	1445
	1184	1455
	1138	1395
	1124	1386
	1115	1465
	1101	
	1279	
Rohr III.		
$a = 0{,}2979$ cm		1397
	1162	1361
	1008	1386
	1108	1444
	1033	
	$\overline{R_{max} = 1185}$	$\overline{R_{min} = 1503}$

$$\overline{R_{max,\,min}} = 1344$$

Diese aus den Hagenschen Messungen abgeleiteten Werte für die kritische Zahl stehen bereits recht gut im Einklang mit den neueren, weiter unten wiedergegebenen Messungen, die als untere Grenze (für stärkste Anfangsstörungen) $R_k = 1160$ ergeben haben und für ähnliche Versuchsbedingungen, wie bei Hagen, Werte von etwa 1400 bis 1800 lieferten. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß Hagen bei Aufstellung seiner Kurven mehr oder weniger interpolieren mußte.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: Für Chemie an der Universität Berlin Dr. Dr.-Ing. Ludwig Wolf und Dr. Arthur Schleede.

Ernannt: Der Privatdozent für Meteorologie an der Universität Gießen Dr. Wilhelm Peppler zum Leiter der Luftwarte Friedrichshafen.

Berufen: Professor Dr. G. v. Hevesy in Kopenhagen zum ord. Professor für Physikalische Chemie an der Universität Freiburg i. B.

Auszeichnung: Professor Werner Kolhörster, Berlin, erhielt von der Preußischen Akademie der Wissenschaften in der diesjährigen Leibnizsitzung für seine Arbeiten über durchdringende Strahlung die silberne Leibnizmedaille.

Gestorben: Der frühere ord. Professor der Chemie an der Universität Aberdeen Fras. Rob. Japp, der frühere ord. Professor der Physik an der Ecole Polytechnique in Paris Dr. Antoine Henri Becquerel.

Gesuche.

Junger promovierter Physiker

sucht Anfängerstellung

Angebote unter 1000 an Rudolf Mosse, Leipzig

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

MAX KOHL A.G.

Physikalische Apparate

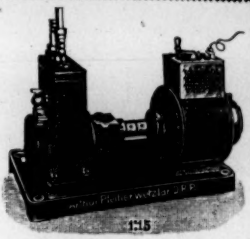
Demonstrations-Rundfunk-Empfangs-Apparate
Oelluftpumpen und Gebläse
Längen- und Kreisteilmaschinen
Komparatoren ✳ Funkeninduktoren
Megadiaskope ✳ Verdunkelungen
Experimentier-Schalttafeln
Laboratorienmöbel

Max Kohl A.-G. Chemnitz 4

Gründungsjahr 1876

Der Kauf von physikalischen Apparaten ist Vertrauenssache!

Pfeiffer's



Rot. Kammer-Öl-Luftpumpe D.R.P.

Hochvakuum-Pumpen, Vakua bis $^1/_{1\,000\,000}$ mm Hg.
Saugleistung bis 120 cbm per Stunde

Photometer aller Systeme

Öl-Prüfapparate, Schnellviskosimeter usw.

Funken-Induktoren bis 1000 mm Funkenlänge

Oscillographen

Quecksilber-Dampfstrahlpumpe
ganz aus Stahl D. R. P. angem.

15 Liter bis zum Aussetzen jeder Entladung in 10 Sek. vom Vorvakuum ab.

Listen von Abt. H anfordern.

Vgl. Techn. Physik, 1922, Heft 12. Phys. Zschr. 1922, pag. 463.

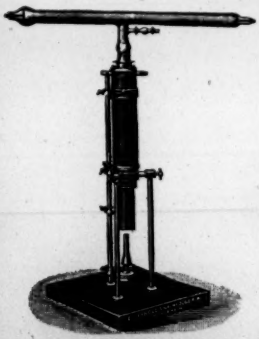
Arthur Pfeiffer
Wetzlar 8

Telegr. Vakupfeif. — Tel. 85 u. 86.

Hochvakuum-Diffusions-Pumpe aus Metall

nach Prof. Gaede

D.R.P. und Auslandspatente



$^1/_{10}$ nat. Gr.

Saugleistung: 15 Liter per Sek.
Vorvakuum: 20 mm

„Vergl. Zeitschrift für Technische Physik, Jahrg. 1923, Nr. 10"

Alleinige Hersteller

E. Leybold's Nachfolger A.-G.
Köln a/Rhein, Brüderstr. 7

Sonderliste auf Wunsch

Für den Anzeigenteil verantwortlich S. Hirzel in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig